N° d'ordre : 343

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 3509

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean DUFOURCQ

Dynamique des groupes méthyles de composés ammoniums quaternaires à l'état solide.

Conformations en solution aqueuse et activité des diméthoniums.

Soutenue le 21 décembre 1971, devant la Commission d'examen :

MM. R. GAY,	Professeur	*Président*
A. PACAULT,	Membre correspondant de l'Institut, Professeur.	*Examinateurs*
B. LEMANCEAU,	Professeur	
G. WEILL,	Professeur à l'Université de Strasbourg	
C. BROT,	Directeur de Recherches au C.N.R.S.	

— 1971 —

N° d'ordre : 343

N° D'ENREGISTREMENT AU C.N.R.S.
A. O. 3509

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean DUFOURCQ

Dynamique des groupes méthyles de composés ammoniums quaternaires à l'état solide.

Conformations en solution aqueuse et activité des diméthoniums.

Soutenue le 21 décembre 1971, devant la Commission d'examen :

MM. R. GAY,	Professeur	*Président*
A. PACAULT,	Membre correspondant de l'Institut, Professeur.	*Examinateurs*
B. LEMANCEAU,	Professeur	
G. WEILL,	Professeur à l'Université de Strasbourg	
C. BROT,	Directeur de Recherches au C.N.R.S.	

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents,

A ma femme et
mes enfants.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0009

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherches Paul Pascal où Monsieur le Professeur A. PACAULT m'a fait l'honneur de m'accepter parmi ses chercheurs ; qu'il me soit permis de lui exprimer ici mon respectueux attachement.

Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU m'a guidé tout au long de ce travail, c'est à lui que je dois ma formation de chercheur. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour la facilité avec laquelle il m'a laissé infléchir ce travail hors du cadre initialement prévu.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur R. GAY qui préside ce jury et qui m'a accueilli dans son laboratoire où a été réalisée la partie cristallographique de ce travail.

Monsieur le Professeur G. WEILL m'a fait l'honneur d'être mon parrain au C.N.R.S., il a bien voulu venir juger mon travail ; qu'il soit assuré de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur C. BROT, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a souvent manifesté son intérêt pour mon travail et m'a toujours fait bénéficier des nombreuses remarques que lui permet sa grande compétence. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je remercie tous mes camarades du groupe de R.M.N. ; j'ai particulièrement apprécié leurs conseils et leur aide au long de ces années. Des difficultés voisines et l'utilisation en commun d'un appareillage parfois délicat ont fait d'eux mes amis.

Enfin, que tout le personnel du C.R.P.P., et plus particulièrement ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, soient assurés de ma reconnaissance.

DYNAMIQUE DES GROUPES METHYLES DE COMPOSES AMMONIUMS QUATERNAIRES A L'ETAT SOLIDE
CONFORMATIONS EN SOLUTION AQUEUSE ET ACTIVITE DES DIMETHONIUMS.

SOMMAIRE

INTRODUCTION *Pages*

Première partie : ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES CATIONS TETRAEDRIQUES DES HALOGENURES DE TETRAMETHYLAMMONIUM

Chapitre I : *MISE AU POINT SUR LA STRUCTURE DES HALOGENURES DE TETRAMETHYLAMMONIUM, POLYMORPHISME A HAUTE TEMPERATURE*

I - Introduction *5*
II - Techniques expérimentales *7*
III - Etude par analyse enthalpique différentielle *8*
IV - Etude radiocristallographique du bromure et de l'iodure *8*
V - Etude radiocristallographique du chlorure *9*
VI - Discussion *13*
Conclusion *15*
Tableaux finaux *16*

Chapitre II : *INTERPRETATION DE L'ENTROPIE DE TRANSITION DE $N(CH_3)_4Cl$*

I - Introduction *23*
II - Estimation d'une limite à la contribution $\Delta s^\circ_{n.cf.}$ *24*
III - Recherche de situations comparables *25*
IV - Interprétation des résultats avec les modèles antérieurs *33*
V - Essai de calcul des diverses contributions à l'entropie de transition *35*
Conclusion *41*

Chapitre III : *ETUDE PAR R.M.N. DES HALOGENURES DE TETRAMETHYLAMMONIUM*

I - Introduction *43*
II - Purification et identification des produits - Technique expérimentale *43*
III - Résultats expérimentaux *45*
IV - Calcul des seconds moments théoriques *47*
V - Interprétation de la variation des seconds moments observés *53*
VI - Interprétation des variations de la largeur de raie *54*
VII - Confrontation de nos résultats avec ceux de la littérature *59*
VIII - Interprétation des énergies d'activation déterminées par R.M.N. *63*

Chapitre IV : *MISE AU POINT SUR LA DYNAMIQUE DES IONS TETRAEDRIQUES SYNTHESE DES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES ET STRUCTURAUX*

I - Introduction 65
II - Possibilités de mouvement des tétraèdres 66
III - Interprétation des résultats de R.M.N. large bande 67
IV - Interprétation des temps de relaxation T_1 71
IV-1 - Rappel des résultats antérieurs 71
IV-2 - Cas de la superposition des deux mouvements A_2 et A_3 72
IV-3 - Interprétation du T_1 en relation avec la transition ordre-désordre 77
IV-4 - Conclusion 79
V - Relation entre les fréquences de libration et les barrières déterminées par R.M.N. 80
VI - Calcul des barrières à partir des données structurales 83
VII - Conclusion 90

Deuxième partie : MOUVEMENTS DANS LES HYDRATES DE TYPE CLATHRATE DE TRIMETHYLAMINE ET D'HYDROXYDE DE TETRAMETHYLAMMONIUM

Introduction
Structure des hydrates 95
Dynamique des molécules encagées et du réseau hôte 97

Chapitre I : *ETUDE DE L'HYDRATE DE TRIMETHYLAMINE*

I - Préparation des clathrates 99
II - Résultats expérimentaux 99
III - Mouvements des molécules encagées 101
IV - Mouvement des molécules d'eau de la cage 102

Chapitre II : *ETUDE DE L'HYDRATE DE L'HYDROXYDE DE TETRAMETHYLAMMONIUM*

I - Préparation de l'hydrate 105
II - Résultats expérimentaux 105
III - Mouvements des molécules d'eau 107
IV - Mouvements de l'ion $N(CH_3)_4^+$ encagé 107
Conclusion 111

Troisième partie : ETUDE PAR R.M.N. DE QUELQUES DIMETHONIUMS GANGLIOPLEGIQUES ET CURARISANTS

Chapitre I : *PROPRIETES PARTICULIERES DES DIMETHONIUMS*

I - Mécanisme de conduction de l'influx nerveux au niveau des synapses 115
II - Particularités des propriétés bloquantes des diméthoniums 116
III - Evolution des idées concernant le mode d'action des diméthoniums 117
IV - Conclusion 121

Chapitre II : *ETUDE DES MOUVEMENTS A L'ETAT SOLIDE DANS LE PENTA ET LE DECAMETHONIUM PAR R.M.N. LARGE BANDE*

I - Introduction *123*
II - Résultats expérimentaux *125*
III - Interprétation des seconds moments observés à basse température *128*
IV - Cas de la réorientation des groupes méthyles *130*
V - Interprétation du palier haute température *131*
V-1 - Mouvements des groupes méthyles *131*
V-2 - Mouvement des groupes CH_2 de la chaîne *132*
VI - Interprétation des largeurs de raies *133*
VII - Conclusion *134*

Chapitre III : *ETUDE DE LA CONFORMATION EN SOLUTION AQUEUSE DES CHAINES ALIPHATIQUES DE QUELQUES DIMETHONIUMS PAR R.M.N. HAUTE RESOLUTION*

I - Introduction *135*
II - Technique expérimentale *135*
III - Résultats expérimentaux *136*
IV - Interprétation du massif correspondant aux protons en α de l'azote *137*
V - Interprétation des massifs correspondant aux protons en β et γ de l'azote *141*
VI - Etude de la conformation de la succinyldicholine *145*
VII - Etude de quelques alcanes α, ω disubstitués *147*
Conclusion

Chapitre IV : *SYNTHESE DES DONNEES PHYSICOCHIMIQUES ET BIOLOGIQUES, HYPOTHESES SUR LES MECANISMES D'ACTION DE CES COMPOSES*

I - Conformation des molécules, distances $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ plus probables *149*
I-1 - Activité des composés à chaîne phényl alcane *150*
I-2 - Activité des composés à chaîne acétylénique *151*
I-3 - Forme des molécules à chaîne longue en solution aqueuse *152*
I-4 - Remarques concernant la longueur totale de la molécule *153*
I-5 - Conclusion *154*
II - Interactions des diméthoniums avec l'eau *154*
II-1 - Interaction des groupes polaires avec l'eau *155*
II-2 - Relation entre la taille des molécules et leur capacité à s'adapter dans un réseau d'eau *156*
III - Conclusion *157*

CONCLUSION GENERALE *161*

BIBLIOGRAPHIE GENERALE *167*

INTRODUCTION

La connaissance de la dynamique moléculaire aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide nécessite la détermination des paramètres des mouvements sur le plus large domaine de fréquences possible. La R.M.N. et la relaxation diélectrique dans le cas de molécules polaires sont les seules techniques permettant de détecter les mouvements aux basses fréquences. La comparaison des résultats acquis par R.M.N. et relaxation diélectrique d'une part, Infrarouge et Diffusion de neutrons d'autre part, conduit à une connaissance plus large des phénomènes. Par ailleurs, la connaissance des mouvements moléculaires permet de préciser les relations entre la dynamique et la structure cristalline.

Pendant plusieurs années, l'ensemble de ces techniques ont été concentrées sur l'étude des composés moléculaires simples, c'était l'objet de la RCP n° 2 "Groupe d'étude de la physicochimie des solides moléculaires". Cet organisme a cessé ses activités lorsque nous avons commencé cette étude. Si nous n'avons pas de ce fait pu bénéficier des nombreux contacts que ce groupe rendait possibles, nous avons sûrement profité de l'esprit et des méthodes de travail développées dans le cadre de cet organisme, en particulier, nous nous sommes attachés à résoudre nos problèmes en utilisant tous les moyens susceptibles d'être mis en oeuvre. La focalisation des résultats acquis par les différentes techniques nous a permis de mieux cerner les problèmes et d'obtenir une vue plus générale et cohérente des phénomènes.

L'étude de la dynamique des cations des sels d'ammonium se traduit par une littérature très abondante, depuis que, vers 1930, plusieurs auteurs ont montré que le polymorphisme de ces sels était lié au mouvement des cations. Au contraire, lorsque nous avons abordé l'étude des halogénures de tétraméthylammonium, seules des études cristallographiques très anciennes et une étude de chaleur spécifique permettaient de penser que ces sels avaient un compor-

tement semblable à ceux d'ammonium. Ces résultats étaient cependant très insuffisants pour permettre une comparaison sérieuse entre ces séries de sels. Il nous a donc semblé que l'étude approfondie des halogénures de tétraméthylammonium, en éliminant le problème de la liaison hydrogène inhérent aux sels d'ammonium, pouvait nous conduire à une bonne connaissance du polymorphisme de ces sels et par conséquent à une meilleure compréhension du mécanisme des transitions liées à la dynamique des ions tétraédriques.

Nous présenterons donc successivement dans la première partie de ce travail, l'étude cristallographique et thermodynamique du polymorphisme des halogénures de tétraméthylammonium, puis les résultats concernant la dynamique des cations $[N(CH_3)_4]^+$ obtenus par R.M.N. ; nous les comparerons enfin à ceux obtenus par d'autres techniques et à ceux prévus par la théorie.

Les ions $[N(CH_3)_4]^+$ sont d'autre part susceptibles de former des hydrates riches en eau de structure clathrate, pour autant que l'anion soit capable de s'insérer lui aussi dans un réseau d'eau liée par liaison hydrogène. Le cation est alors piégé dans une cage constituée de molécules d'eau. Dans la deuxième partie de ce travail, nous étudierons plus spécialement les mouvements de ces cations dans ce milieu assez particulier qu'est un clathrate.

Enfin, dans une troisième partie, nous aborderons les problèmes posés par l'activité sur le système nerveux de composés possédant des groupes polaires ammoniums quaternaires semblables à ceux des cations que nous avons étudiés jusqu'ici, nous nous intéresserons plus particulièrement à la série des diméthoniums de formule générale $(CH_3)_3 \overset{+}{N} - (CH_2)_n - \overset{+}{N} (CH_3)_3$, $2\ X^-$. Après une étude de la dynamique des groupes protonés à l'état solide, et une étude de la conformation de ces composés en solution aqueuse, nous proposerons quelques hypothèses quant à l'activité de ces bications à partir des corrélations entre leurs propriétés biologiques et physicochimiques.

- Partie I -

ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES CATIONS TETRAEDRIQUES DES HALOGENURES DE TETRAMETHYLAMMONIUM

Chapitre I

MISE AU POINT SUR LA STRUCTURE DES HALOGENURES DE TETRAMETHYLAMMONIUM ETUDE DU POLYMORPHISME A HAUTE TEMPERATURE

I - INTRODUCTION

La structure des halogénures de tétraméthylammonium a été décrite par R.G. WYCKOFF (1) et par L. VEGARD (2) ; ces études anciennes ont été vérifiées sur des poudres. BOTTGER (3) pour les trois halogénures Cl^-, Br^-, I^-, et STAMMLER (4) pour le chlorure ont proposé de nouveaux paramètres de mailles.

Par ailleurs, la structure du perchlorate a été déterminée par Mc CULLOUGH (5) sur un monocristal. L'ensemble de ces résultats laisse penser que tous ces sels sont isomorphes à température ambiante, la maille quadratique, groupe spatial $P_{4/nmm}$, est représentée sur la figure I-1.

Les résultats sont cohérents en ce qui concerne les bromure et iodure, ils diffèrent toutefois très nettement suivant les auteurs pour le chlorure, comme on peut le voir sur le tableau I-1.

		WYCKOFF (1)	VEGARD (2)	BOTTGER (3)	STAMMLER (4)
$N(CH_3)_4Cl$	a	7,78	7,588	7,62 ± 0,01	7,57
	c	5,53	5,374	5,42 ± 0,01	5,42
$N(CH_3)_4Br$	a	7,76	7,708	7,73 ± 0,01	
	c	5,53	5,501	5,54 ± 0,01	
$N(CH_3)_4I$	a	7,96	7,91	7,96 ± 0,01	
	c	5,75	5,74	5,76 ± 0,01	

TABLEAU I-1

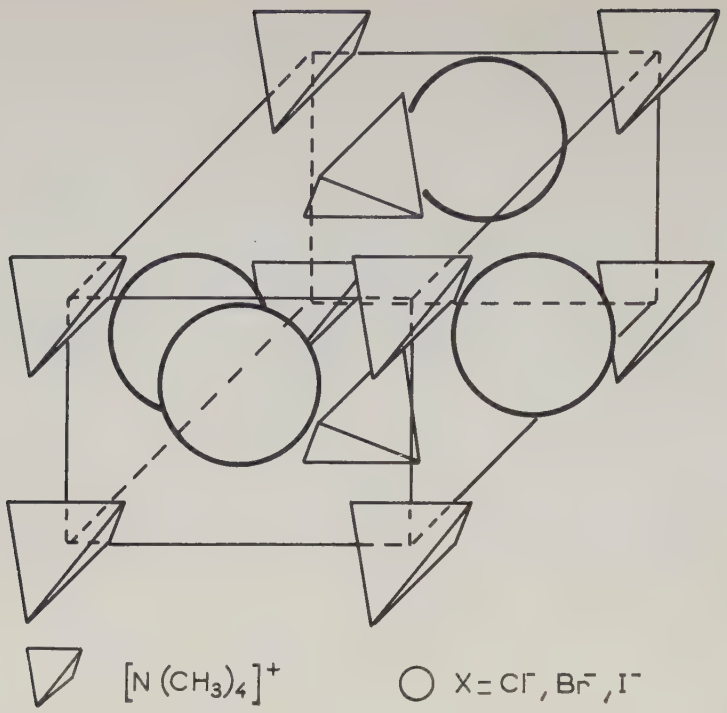


Figure I-1 : Structure des halogénures de tétraméthylammonium d'après R.G. WYCKOFF (1)

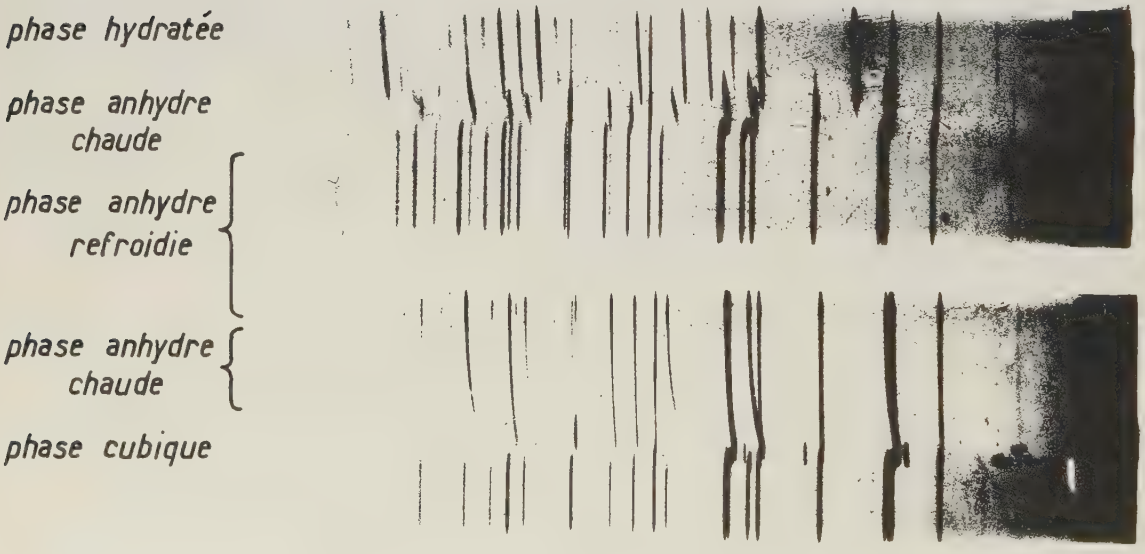


Figure I-2 : Film de la chambre de GUINIER-PRESTON montrant les divers changements de phase de $N(CH_3)_4Cl$.

L'étude calorimétrique du chlorure de tétraméthylammonium a été faite de 5 à 570 K ; à basse température, CHANG et WESTRUM (6) ont mis en évidence, par des mesures de chaleur spécifique, l'existence de deux transitions. La première à 75,7 K est du premier ordre, l'enthalpie de transition est $\Delta H = 27,8$ cal mole^{-1}, la seconde à 184,8 K est de type λ, il y correspond l'enthalpie $\Delta H = 25,9$ cal mole^{-1}. Aux températures supérieures à la température ambiante, STAMMLER (4) a prouvé par ATD l'existence d'une nouvelle transition à 535 K.

D'autre part, dans le cas du bromure et de l'iodure, seule l'étude basse température a été faite (6, 7), aucun accident n'a pu être décelé.

Nous nous sommes donc proposé de préciser le polymorphisme de ces sels et de mettre en évidence les éventuels changements de phase de type ordre-désordre. Pour ce faire, nous avons entrepris des mesures d'enthalpies de transition et une étude cristallographique*.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les produits utilisés sont des produits Fluka "puriss" pour l'iodure, Fluka et Eastman-Kodak pour les bromures et chlorures. Ils sont purifiés par recristallisation dans le méthanol puis séchés à 433 K (160° C).

Les spectres d'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) sont obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer B1, les prises d'essais sont de 5 mG, les diagrammes sont enregistrés pour des vitesses d'élévation de température variant de 16 à 1°/mn.

Les spectres de poudre sont obtenus sur un diffractomètre Sécasi équipé d'un four permettant de travailler sous courant d'azote sec. La température dont les paliers sont régulés à $\pm$ 5° est mesurée à l'aide d'un thermocouple. L'introduction d'un étalon interne, Al ou SiO_2, permet de corriger les angles de diffraction observés, les valeurs finales sont alors connues à $\pm$ 1/100 de degré dans le cas des clichés à température ambiante. Dans le cas des clichés à haute température, les erreurs peuvent toutefois atteindre plusieurs centièmes de degré .

Les paramètres cristallins sont obtenus par une méthode de moindres carrés, l'affinement réalisé sur un ordinateur IBM 360 - 44 rend minimums les écarts entre les angles de diffraction observés et angles théoriques calculés.

---

* *Cette étude a été réalisée au laboratoire de cristallographie que dirige Monsieur le Professeur GAY, en collaboration avec Madame HAGET et Monsieur CHANH.*

III - ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Le bromure et l'iodure ne présentent pas de transition décelable par nos moyens d'observation, il n'y a pas d'accident de chaleur spécifique de 293 K à 593 K. A partir de 603 K ils se décomposent.

Dans le cas du chlorure, lorsqu'on étudie un échantillon anhydre, on ne retrouve que la transition observée par STAMMLER (4) à 535 K (262°C). Elle est du premier ordre, réversible, et présente un retard de l'ordre de 8° à température décroissante. L'enthalpie de la transition est égale à 3 Kcal mole^{-1}. Lorsqu'on étudie des échantillons hydratés, on observe, en outre, une large bosse traduisant la deshydratation entre 393 et 413 K (120 et 140° C).

IV - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU BROMURE ET DE L'IODURE

Nous avons précisé les paramètres de chacune des mailles à température ambiante, puis vérifié que, jusqu'à la température de décomposition, il n'y avait pas de variation des diffractogrammes observés, à l'effet de la dilatation thermique près.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I-2 ; les écarts entre θ_{obs} et θ_{calc} restent inférieurs à 0,02° (cf. tableaux finaux).

	$N(CH_3)_4Br$	$N(CH_3)_4I$
T = 298 K	a = b = 7, 731 ± 0,003 Å c = 5, 513 ± 0,005 Å a/c = 1,40	a = b = 7, 960 ± 0,003 Å c = 5, 754 ± 0,005 Å a/c = 1,39
T = 553 K	a = b = 7, 852 ± 0,005 Å c = 5, 602 ± 0,005 Å a/c = 1,40	a = b = 8, 094 ± 0,005 Å c = 5, 832 ± 0,005 Å a/c = 1,39

Tableau I-2

V - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU CHLORURE

Le produit est hygroscopique ; les diffractogrammes enregistrés directement sur les échantillons préparés en boîte sèche sont identiques à ceux observés par STAMMLER (4), ils ont la même allure que ceux du bromure et conduisent à des paramètres de maille voisins de ceux de la littérature (cf. tableau I-1) :

$$a = b = 7{,}60 \text{ Å}$$
$$c = 5{,}40 \text{ Å}$$

Toutefois, les paramètres varient d'un échantillon à l'autre. Ceci est expliqué par le fait qu'ils sont partiellement hydratés, comme le prouve, lors de l'étude enthalpique, l'existence d'une faible bosse correspondant à la deshydratation vers 140° C.

Pour obtenir le produit anhydre, nous avons dû chauffer à 160° C "in situ";cette phase anhydre refroidie sous azote sec est stable mais s'hydrate à nouveau rapidement dès qu'on la met au contact de l'air, les raies de la phase hydratée quadratique devenant alors seules décelables.

A température ambiante, le diffractogramme de la phase anhydre, représenté sur la figure I-3 est très différent de ceux des autres halogénures. Il est impossible de rendre compte des angles de diffraction observés à partir de l'une quelconque des mailles proposées jusqu'à ce jour par les différents auteurs déjà cités (1-4) ; tous ceux-ci ont donc étudié des produits plus ou moins hydratés.

Lorsqu'on chauffe la phase anhydre de la température ambiante à 518 K, le diffractogramme évolue de façon importante, en particulier les composantes de plusieurs doublets se confondent, notamment celles situées à 10,38° et 10,59° et à 15,785° et 16,16°.

L'ensemble de ces résultats a été confirmé par une étude ultérieure à la chambre de GUINIER-LENNE. Cette technique permet d'obtenir en continu, sur un même film, l'évolution d'un diagramme de poudre en fonction de la température. Le film représenté sur la figure I-2 montre le comportement d'un échantillon initialement hydraté de structure quadratique. Lorsque la température s'élève, le produit se déshydrate progressivement, mais ce n'est que lorsque la deshydratation est totale, vers 453 K,qu'apparait brutalement la nouvelle phase qui reste stable lorsqu'on la refroidit "in situ", la durée du cycle thermique est, dans ce cas, de 24 heures.

Les diverses tentatives d'indexation des clichés obtenus à température ambiante ayant échouées, nous avons utilisé une méthode d'indexation "a priori".

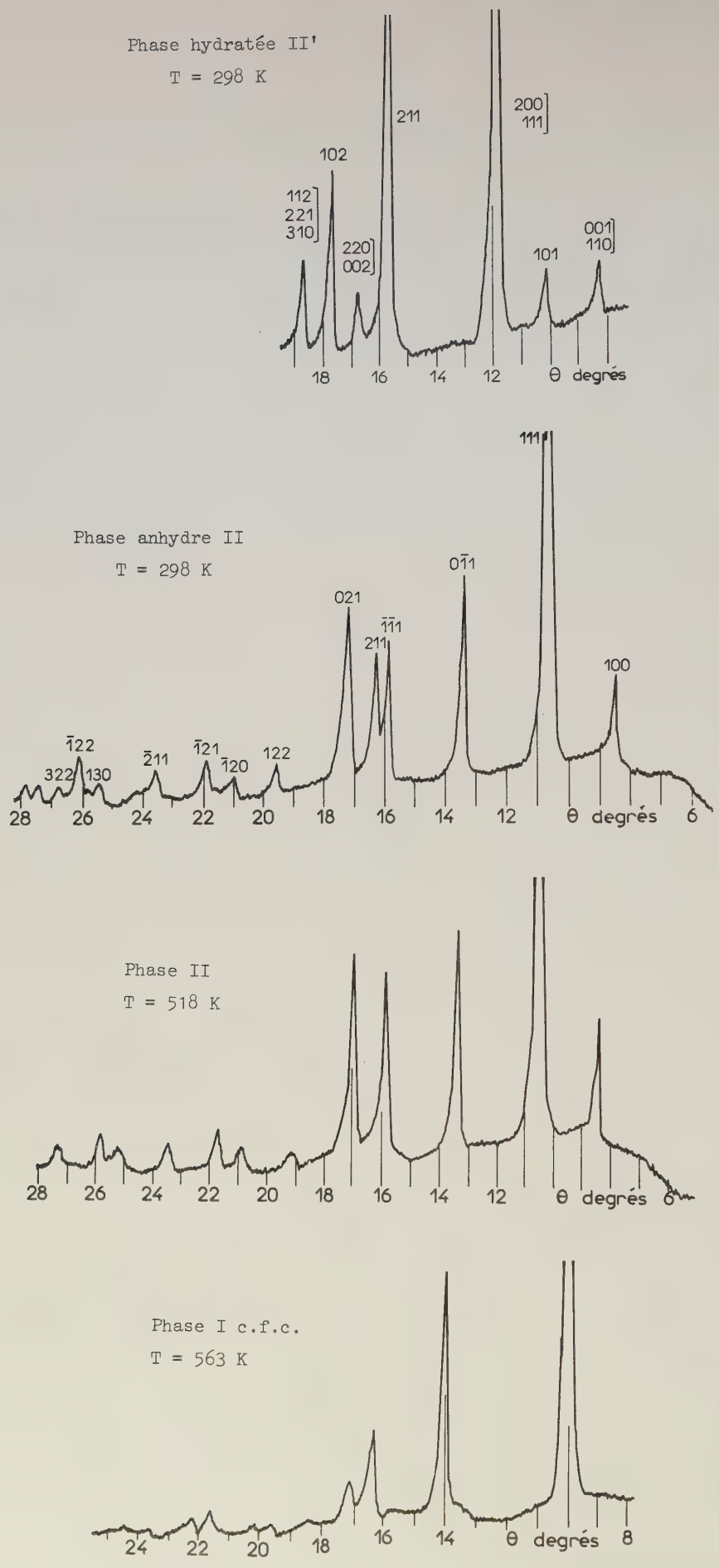


Figure I-3 : Evolution du diffractogramme de $N(CH_3)_4Cl$

Cette méthode dont le principe a été proposé par ITO (8) et reprise par HAENDLER et COONEY (5) a été développée au laboratoire de cristallographie ; elle permet de calculer dans un premier temps toutes les mailles tricliniques compatibles avec les angles de diffraction observés. Dans un deuxième stade, on peut réduire ces mailles en mailles de plus hauts degrés de symétrie. Le calcul a été réalisé à l'aide d'un programme adapté à l'ordinateur 360-44 IBM.

Nous avons ainsi obtenu 8 mailles tricliniques possibles, plusieurs critères nous ont alors permis de choisir celle qui nous parait la plus justifiée.

Nous n'avons d'abord retenu que les mailles conduisant à des densités voisines de celles de nos composés. Puis, nous avons éliminé toutes les solutions pour lesquelles, après affinement en triclinique, certains écarts entre θ_{obs} et θ_{calc} n'ont pu être réduits à des valeurs inférieures à 5/100°. Enfin, nous avons cherché à réduire les mailles ainsi obtenues en mailles de symétrie supérieure en utilisant les matrices de NIGGLI.

Une seule, parmi les 8 possibilités,satisfait à tous ces critères. La maille est réductible en maille rhomboédrique, Z = 1, son volume V = 157,8 $\mathring{A}^3$ ne diffère que de 1 % de celui de la maille hydratée. Enfin, l'affinement conduit à des écarts entre angles expérimentaux et calculés compatibles avec l'incertitude expérimentale de 1/100°, comme on peut le voir sur les tableaux finaux ; les paramètres définitifs sont rassemblés dans le tableau I-3.

Lorsque la température s'élève, le déplacement important des raies s'explique par une déformation du rhomboèdre ; l'affinement des paramètres conduit à 518 K aux valeurs portées dans le tableau I-3. L'accord entre angles calculés et expérimentaux est toutefois moins bon, il semble que ceci puisse être dû à une mauvaise stabilité de la température au cours de la mesure. En effet, certaines raies se déplacent beaucoup lorsque la température varie, une faible variation de celle-ci conduit alors à une incertitude importante sur les valeurs des angles de diffraction observés.

	Maille rhomboédrique	Maille Hexagonale
T = 295 K	a = 5,709 ± 0,002 Å α = 72°02' ± 0°01'	a = 6,713 ± 0,003 Å c = 12,574 ±0,003 Å c/a = 1,87
T = 518 K	a = 5,840 ± 0,006 Å α = 70°39' ± 0°02'	a = 7,759 ± 0,006 Å c = 13,048 ±0,006 Å c/a = 1,93

Tableau I-3

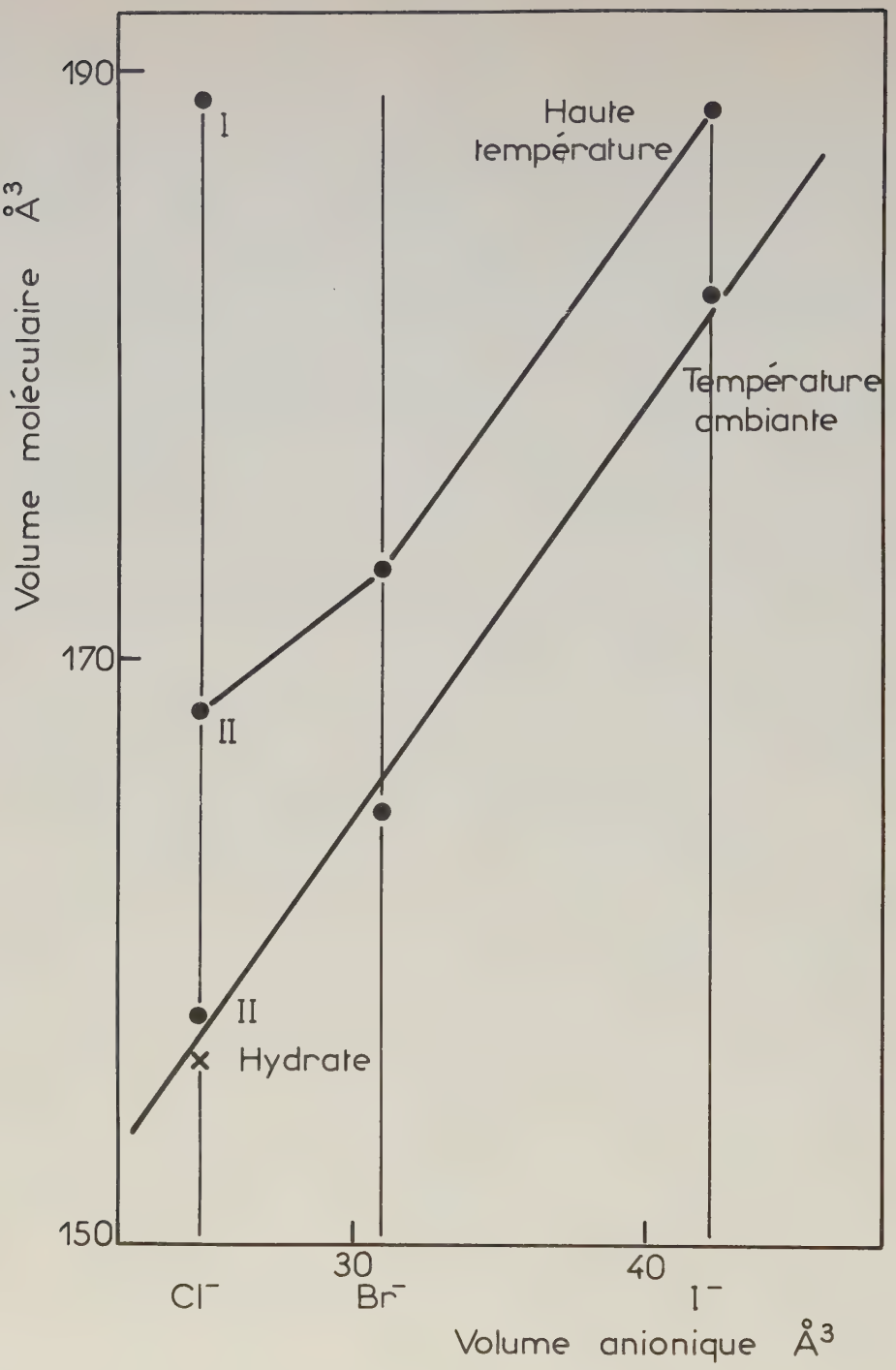


Figure I-4 : Variation des volumes moléculaires des trois halogénures de tétraméthylammonium.

Les rayons anioniques correspondent aux valeurs classiques :
r^-_{Cl} = 1,81 Å, r^-_{Br} = 1,95 Å, r^-_{I} = 2,16 Å.

Enfin, la transition observée par analyse enthalpique différentielle à 535 K (262° C) se manifeste par un changement important du diffractogramme. L'existence d'un gradient thermique, dû à la mauvaise conductibilité de l'échantillon, permet d'observer la coexistence des deux phases dans un domaine d'une dizaine de degrés. A 553 K (280°C) les diffractogrammes correspondent à la phase I haute température,pure (fig. I-2). La tension de décomposition étant alors élevée, nous n'avons pu enregistrer que des spectres à vitesse de balayage rapide, un degré par minute.

Les distances réticulaires observées peuvent être indexées sans ambiguïté dans le système cubique à faces centrées. Après affinement, nous avons obtenu a = 9,11 ± 0,05 Å, les angles calculés étant en bon accord avec ceux observés comme on peut le voir sur les tableaux finaux.

VI - DISCUSSION

A la suite de notre étude, nous proposons le diagramme de phase suivant pour le chlorure de tétraméthylammonium :

II'	deshydratation →	II	535 K →	I
quadratique $P4_2/nmm$		rhomboédrique		cubique faces centrées
Z = 2		Z = 1		Z = 4
a = b = 7,60 Å c = 5,40 Å		a = 5,709 α = 72°02		a = 9,11 Å

Les mailles quadratiques déterminées jusqu'ici correspondaient à une phase plus ou moins hydratée, les paramètres du réseau étant d'autant plus grands que la maille contient plus d'eau ; l'hydratation se faisant avec expansion du réseau mais sans modification de sa symétrie. Seule, la deshydratation "in situ" a permis d'isoler la phase anhydre, la structure quadratique restant stable pour de très faibles quantités d'eau. De même, le passage de la phase anhydre à la phase quadratique se fait en quelques secondes lorsque le produit est abandonné à l'air ; ceci conduit à penser que les deux réseaux doivent être très voisins, une faible quantité d'eau suffisant à rendre la phase quadratique plus stable que la phase rhomboédrique. (voir note page 15).

La phase anhydre pour laquelle nous proposons la maille rhomboédrique a un coefficient de dilatation supérieur à ceux du bromure et du chlorure comme on peut le voir sur la figure I-4. De 295 K à 518 K, le rhomboèdre se déforme légèrement, l'angle passant de 72°02' à 70°39'.

La transition du premier ordre à 535 K (262° C) conduit à la phase I cubique à faces centrées de paramètre a = 9,11 Å. Il y correspond un rhomboèdre de paramètres a = 6,44 Å $\alpha = 60°$; le changement de phase II → I se fait donc par variation de 10° de l'angle et allongement de 10,4 % de l'arête du rhomboèdre.

Nous n'avons pas étudié le polymorphisme du chlorure à basse température, toutefois, devant les difficultés d'obtention de la phase anhydre, il n'est pas impossible que les transitions observées, notamment celle à 184,8 K correspondent à la phase hydratée. Dans ce cas, les très faibles entropies de transition pourraient être liées à un désordre des molécules d'eau et non à celui des cations $\left[N(CH_3)_4\right]^+$ comme l'ont proposé CHANG et WESTRUM (6).

Contrairement au chlorure, le bromure et l'iodure ne présentent pas de polymorphisme, leurs mailles sont bien quadratiques, $P_{4/nmm}$, Z = 2, en bon accord avec les conclusions des auteurs précédents.

Sur la figure I-4 où sont portés les volumes moléculaires en fonction du volume des anions supposés sphériques, on constate que le volume moléculaire varie de façon monotone lorsqu'on passe d'un halogénure à l'autre. De même, le volume cationique varie très peu et de façon régulière de 140 $Å^3$ pour l'iodure, à 134 $Å^3$ pour le bromure et 133 Å pour le chlorure. Cette conclusion est encore une fois en désaccord avec celle de CHANG et WESTRUM (6) qui concluaient à un volume cationique maximal dans le cas du chlorure à partir des données cristallographiques de WYCKOFF (1).

Enfin, pour que le cation $N(CH_3)_4^+$ puisse être désordonné, il faut qu'il occupe un site de la maille présentant un axe d'ordre ≥ 4. Dans le cas du réseau quadratique $P_{4/nmm}$ les cations sont situés sur un axe $\bar{A}_4$, les ions $N(CH_3)_4^+$ occupent donc une orientation unique. Enfin, dans le cas du réseau rhomboédrique, nous ne connaissons ni le groupe spatial ni la position des ions, toutefois, aucun réseau rhomboédrique ne possédant d'axe de symétrie d'ordre supérieur à 3, le désordre d'orientation des cations est impossible.

Toutes les phases des trois halogénures de tétraméthylammonium sont ordonnées à température ambiante, donc "a fortiori" à basse température. Seul, le réseau cubique de la phase I est compatible avec un désordre d'orientation des cations, nous exploiterons cette possibilité dans le chapitre suivant.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats connus actuellement, en ce qui concerne le chlorure, nous permet donc d'affirmer que, seule la phase impure, hydratée, est quadratique et présente un polymorphisme étudié par calorimétrie à basse température. Le chlorure de tétraméthylammonium anhydre n'existe que dans une phase vraisemblablement rhomboédrique ordonnée qui se transforme en une phase cubique à faces centrées à 535 K.

Au cours du congrès du British Radio Spectroscopy Group qui a eu lieu à Canterbury en septembre 1971, nous avons appris que A.A.V. Gibson (Physics Dept, Univ de Nottingham) a étudié le même problème. Cet auteur a mis en évidence que le composé $N(CH_3)_4Cl$ cristallisé en présence d'impuretés conduit à une évolution du temps de relaxation nucléaire T_1 présentant des ruptures de pentes caractéristiques d'un changement de phase aux températures de 184, 413 et 535 K. Au contraire, le produit obtenu après élimination complète des impuretés ne présente plus qu'une seule discontinuité correspondant à la transition de phase à 535 K, tous les autres accidents ayant disparus. En outre, cet auteur a déterminé les variations de volume aux changements de phases II' → II et II → I à partir de mesures de tension de vapeur. Les valeurs obtenues $\Delta V_{II'II} \simeq 0,6$ % et $\Delta V_{II-I} \simeq 12,5$ % sont comparables à celles que nous obtenons par cristallographie.

Nous remercions l'auteur de nous avoir fait part de ses travaux avant leur publication.

TABLEAUX FINAUX

NMe_4Cl température ambiante phase II 298 K

$a_{rh} = 5,709\text{Å}$; $\alpha = 72°02'$

hkl	θ° observés	θ° calculés	Δθ°	d_A°	I
100	8,385	8,393	- 0,008	5,2806	F
101	10,385	10,396	- 0,006	4,2729	FF
111	10,590	10,590	0,000	4,1911	f
$0\bar{1}1$	13,265	13,256	- 0,001	3,3568	FF
$\bar{1}\bar{1}1$	15,785	15,781	0,004	2,8314	F
211	16,165	16,175	0,010	2,7649	F
021	17,085	17,097	0,012	2,6217	F
122	19,505	19,496	0,009	2,3068	f
$\bar{1}20$	20,855	20,845	0,010	2,1636	f
$\bar{1}21$	21,795	21,797	- 0,002	2,0746	f
$\bar{2}11$	23,425	23,419	0,006	1,9375	f
130	25,325	25,320	0,005	1,8007	f
$\bar{1}22$	25,965	25,969	- 0,004	1,7592	m
322	26,675	26,669	0,006	1,7157	f

NMe_4Cl phase II 518 K

$a_{rh} = 5,840\mathring{A}$; $\alpha = 70°38'$

hkl	θ° observés	θ° calculés	Δθ °	d_A°
100	8,303	8,300	0,026	5,3314
101	10,200	10,190	0,010	4,3496
111	"	10,200	0,000	
$0\bar{1}1$	13,170	13,189	- 0,019	3,3806
$\bar{1}\bar{1}1$	15,680	15,665	0,025	2,8500
211	"	15,691	- 0,011	
021	16,800	16,790	0,010	2,6649
221	18,900	18,862	0,038	2,3779
$\bar{1}20$	20,710	20,702	0,008	2,1780
$\bar{1}21$	21,590	21,592	- 0,002	2,0932
$\bar{2}11$	23,280	23,279	0,001	1,9489
130	24,840	24,899	- 0,059	1,8335
$\bar{1}22$	25,680	25,664	0,016	1,7774
322	"	25,710	- 0,030	
203	27,200	27,179	0,021	1,6850

NMe_4Cl Phase I : maille cubique faces centrées ; a = 9,11 Å T = 553°K

hkl	$d_{Å}^{\circ}$	$\theta_{observés}$	$\theta_{calculés}$	$\Delta\theta$	I
200	4,5480	9,75	9,74	0,01	FF
220	3,2154	13,87	13,84	0,03	F
311	2,7443	16,30	16,29	0,01	m
222	2,6270	17,05	17,04	0,01	f
331	2,0905	21,62	21,63	- 0,01	f
420	2,0385	22,20	22,22	- 0,02	f

$NMe_4 Br$

$a = b = 7{,}731 \text{ Å}$; $c = 5{,}513 \text{ Å}$

$T = 298°K$

hkl	$\theta_{observés}$	$\theta_{calculés}$	$\Delta\theta$	$d_{Å}$	I
110	8,105	8,107	- 0,002	5,4665	f
101	9,875	9,889	- 0,014	4,4887	F
111	11,434	11,445	- 0,011	3,8818	FF
200		11,494	- 0,060	3,8654	
201	14,077	14,085	- 0,008	3,1650	m
211	15,240	15,246	- 0,006	2,9290	F
220	16,370	16,368	0,002	2,7332	f
102	17,257	17,256	0,001	2,5965	FF
310	18,365	18,365	0,000	2,4447	m
311	20,165	20,161	0,004	2,2348	m
212	20,947	20,938	0,009	2,1554	f
321	22,680	22,671	0,009	1,9983	m
400	23,495	23,487	0,008	1,9327	f
302	24,160	24,152	0,008	1,8825	F
330	25,010	25,006	0,004	1,8222	f
103	25,530	25,519	- 0,011	1,7879	m
411	25,730	25,716	- 0,014	1,7752	m
113	26,25	26,243	0,007	1,7419	f
322	27,000	27,072	0,008	1,6925	m
203	27,670	27,651	0,019	1,6597	f
421	27,840	27,837	0,003	1,6495	ff

NMe_4Br T = 553°K

a = b = 7,852 Å c = 5,605 Å

hkl	$\theta_{observés}$	$\theta_{calculés}$	$\Delta\theta$	d Å
110	7,970	7,974	- 0,004	5,5552
101	9,729	9,721	0,008	4,5580
111	11,254	11,261	- 0,007	3,9469
200	11,315	11,315	0,000	3,9257
201	13,840	13,859	0,019	3,2199
211	15,005	15,002	0,003	2,9750
220	16,105	16,109	- 0,004	2,7766
102	16,963	16,968	- 0,005	2,6400
310	18,070	18,072	- 0,002	2,4832
311	19,837	19,834	0,003	2,2697
212	20,590	20,588	0,002	2,1902
302	23,750	23,746	0,004	1,9125

NMe_4I affinement de la maille quadratique

T = 298°K ; a = 7,960 Å c = 5,754 Å

hkl	θ°observés	θ° calculés	Δθ	d_A°	I
001	7,695	7,699	- 0,004	5,7538	f
110	7,865	7,872	- 0,007	5,6289	m
101	9,505	9,515	- 0,010	4,6632	F
111	11,030	11,045	- 0,015	4,0237	TF
200	11,150	11,167	- 0,017	3,9802	TF
201	13,620	13,621	- 0,001	3,2734	m
211	14,747	14,739	0,007	3,0274	F
220	15,890	15,883	0,007	2,8144	m
102	16,560	16,554	0,006	2,7056	F
221	17,755	17,740	0,015	2,5282	f
310	17,825	17,817	0,008	2,5173	F
311	19,510	19,510	0,000	2,3063	m
212	20,140	20,155	0,005	2,2376	m
321	21,935	21,942	- 0,007	2,0613	f
400	22,775	22,770	- 0,005	1,9901	f
302	23,265	23,259	0,006	1,9505	f
330	24,230	24,237	0,007	1,8763	f
103	24,40	24,399	0,001	1,8646	ff
411	24,885	24,886	- 0,001	1,8304	f

NMe_4I T = 573°K a = 8,094 Å c = 5,832 Å

hkl	θ° observés	θ° calculés	Δθ°	d°_{A}	I
001	7,615	7,596	- 0,019	5,8322	f
110	7,725	7,741	- 0,016	5,7232	m
101	9,362	9,376	- 0,015	4,7317	F
111	10,865	10,878	- 0,013	4,0849	FF
200	10,970	10,981	- 0,011	4,0469	FF
201	13,390	13,395	- 0,005	3,3249	m
211	14,510	14,504	- 0,005	3,0755	F
220	15,625	15,615	- 0,010	2,8676	m
102	16,315	16,306	0,009	2,7435	m
221	17,46	17,447	0,013	2,5690	f
310	17,515	17,514	0,001	2,5595	m
311	19,17	19,186	0,016	2,3437	m
212	19,837	19,828	0,009	2,2708	m
400	22,385	22,375	0,01	2,0234	f
302	22,903	22,889	0,014	1,9804	f
330	23,820	23,813	0,007	1,9077	ff
103	24,035	24,046	- 0,011	1,8903	ff

Chapitre II

INTERPRETATION DE L'ENTROPIE DE TRANSITION DE $N(CH_3)_4Cl$

I - INTRODUCTION

Lors d'un changement de phase isotherme symbolisé par :

$$\text{Solide II} \xleftrightarrow{T_{tr}} \text{Solide I} \qquad \text{II-1}$$

l'enthalpie de transition mesurée peut être reliée à la différence d'entropie entre les deux phases en équilibre : $\Delta h^\circ_{I-II} = T_{tr}\ \Delta s^\circ_{I-II}$ II-2

Il est alors classique de décomposer l'entropie de transition sous la forme :

$$\Delta s^\circ_{I-II} = \Delta s^\circ_{configuration} + \Delta s^\circ_{vibration} \qquad \text{II-3}$$

Nous ne nous intéresserons qu'aux cas où il existe une contribution Δs°_{cf} due à la variation du nombre des configurations des molécules ou des ions du système d'une phase à l'autre. On regroupera toutes les autres contributions en un terme $\Delta s^\circ_{n.cf}$ dans lequel $\Delta s^\circ_{vibr.}$ sera souvent prépondérant.

PAULING (10a) et FRENKEL (10b) ont interprété l'existence des accidents de chaleur spécifique des sels d'ammonium par l'acquisition dans la phase haute température d'un désordre d'orientation des cations.

Il a cependant fallu attendre le travail de synthèse de GUNTHRIE et Mc CULLOUGH (11) pour qu'apparaisse la généralité de tels processus dans le cas des solides moléculaires.

Enfin, en 1966, NEWNS et STAVELEY (12) ont proposé le même modèle pour rendre compte des transitions observées dans le cas des sels, en particulier pour les nitrates métalliques.

L'application de ces idées est d'autant plus sûre que les structures de part et d'autre de la transition sont plus voisines (et que la température de transition est plus basse), la contribution $\Delta s^\circ_{n.cf}$ peut alors être considérée comme négligeable et l'on écrit alors :

$$\Delta s^\circ_{exp\ I-II} = \Delta s^\circ_{cf} = R\ \text{Log}\ \frac{N_I}{N_{II}} \qquad \text{II-4}$$

où R est la constante des gaz parfaits, N_{II} le nombre de configurations discernables de la molécule ou des ions dans la phase II avant la transition, N_I le nombre de configurations discernables dans la phase I ; souvent on pose $N_I/N_{II} = n$.

Par contre, dans le cas de transitions se traduisant par une modification importante de la structure cristalline, donc du spectre de vibration, on doit tenir compte d'un certain $\Delta s^\circ_{n.cf}$. Enfin, on se limite souvent à étudier des sels où un seul ion peut présenter un désordre, le cas où à la fois l'anion et le cation peuvent être désordonnés étant souvent inextricable.

II - ESTIMATION D'UNE LIMITE A LA CONTRIBUTION $\Delta s^\circ_{n.cf}$

On ne peut, en général, ni calculer rigoureusement ce terme ni l'évaluer faute des données expérimentales suffisantes, c'est-à-dire au moins le spectre de vibration complet de chacune des deux phases.

NEWNS et STAVELEY (12) compte tenu de ces difficultés proposent de définir une limite à ce terme à partir de valeurs expérimentales adéquates. La série des halogénures alcalins présente les caractéristiques souhaitées : on observe sous pression la transition d'un réseau cubique c.s. à un réseau cfc, les variations de volume sont importantes, enfin, les ions en présence pouvent être supposés sphériques, il n'y a pas de possibilités de désordre ni d'orientation ni de position dans la phase cfc. Les entropies de transition sont donc dans ce cas égales à la contribution Δs°_{ncf} que l'on cherche à évaluer. On constate que les valeurs observées (12) restent toujours inférieures à 0,5 ue.

Ces auteurs proposent donc de prendre cette valeur pour limite et interprètent systématiquement les entropies observées en terme d'entropie de configuration suivant l'équation :

$$\Delta s^\circ_{\text{expérimental}} - 0{,}5 \text{ ue} \simeq \Delta s^\circ_{cf} = R \operatorname{Log} \frac{N_I}{N_{II}} \qquad \text{II-5}$$

Ils interprètent ainsi un certain nombre de transitions et obtiennent en particulier dans le cas des nitrates alcalins et alcalino terreux un nombre de configurations compatible avec les résultats cristallographiques. De même, dans le cas d'une dizaine de composés présentant une transition du premier ordre, ils constatent une bonne concordance entre les valeurs observées et les diverses valeurs de R log n.

STAVELEY ne cite pas cependant la transition $II_{c.s} \rightarrow I_{cfc}$ de Cs Cl ; elle a lieu à pression atmosphérique à 460°C ; elle se traduit par une variation de volume $\Delta V = 10$ % et une entropie de transition $\Delta s^{\circ} = 2,5$ u.e. (13).

Ce contre exemple nous montre qu'il faut être prudent dans l'utilisation de ces résultats, la relation proposée par NEWNS et STAVELEY étant établie à partir d'un trop petit nombre de valeurs expérimentales.

III - RECHERCHE DE SITUATIONS COMPARABLES

L'interprétation brutale de l'entropie de transition expérimentale en terme d'accroissement du nombre de configurations possibles des ions ou molécules conduirait à un nombre de configurations peu crédible. Aussi, avons-nous replacé le cas particulier des ammoniums quaternaires dans un contexte plus général. Pour cela, nous avons cherché des séries de composés présentant le plus de traits communs avec les halogénures de tétraméthylammonium.

Nous sommes d'abord naturellement conduits à considérer le cas des halogénures d'ammonium ; on notera ensuite que les perchlorates alcalins se comportent de façon semblable, ce sont en effet des sels à gros anion tétraédrique, c'est donc la situation symétrique de celle de $N(CH_3)_4$ Cl à gros cation tétraédrique, les rapports des rayons ioniques étant par ailleurs tout à fait comparables. Enfin, bien qu'a priori la comparaison semble plus difficile, nous avons rappelé le comportement des solides moléculaires dont les molécules sont tétraédriques, voire globulaires, en particulier $C(CH_3)_4$ qui est isoélectronique de $N(CH_3)_4^+$.

III-1) Cas des sels d'ammonium

Dans ces sels, le désordre d'orientation des cations est acquis en deux étapes successives, suivant le schéma structural ci-dessous :

III	transition λ	II	transition du 1er ordre	I	Fusion
quadratique		cubique simple		cubique faces centrées	

La convergence de plusieurs techniques permet actuellement de préciser exactement le processus d'acquisition du désordre.

Tableau II-1

	Ordre	1ère transition type			désordre partiel	2ème transition 1er ordre			désordre maximum	
NH_4^+	constantes du réseau A (4)	(4) T_{tr} K	(12) Δs° II-III u.e.	(16) ΔV II-III %	constantes du réseau A (4)	(4) T_{tr} K	(15) Δs° I-II u.e.	(4,16) ΔV expé. %	constantes du réseau A	$\sum \Delta s^\circ tr$ u.e.
F (15)	Hexagonal c. ou cubique s. a ≃ 3,29	passage direct à 453 K, 4 K bar →						26-28	c.f.c. a = 5,77	3,80
Cl	cubique s. a ≃ 3,82	242	1,30 1,50	ε	c.s. a ≃ 3,87	457	2,35	∿ 24	c.f.c a ≃ 6,52	3,75
Br	quadratique a ≃ 5,68 c ≃ 4,05	235	1,3 ± 0,2	- 0,43	c.s. a ≃ 4,05	411	2,16	+ 18,3	c.f.c. a ≃ 6,87	3,46
I	quadratique a ≃ 6,18 c ≃ 4,37	231	1,37	ε	c.s. a ≃ 4,37	255	3,15	∿ 19	c.f.c. a ≃ 7,26	4,52

La phase III est ordonnée, à la transition de type λ il apparait une phase cubique, ceci implique l'existence d'un axe d'ordre 4 passant par l'axe $\bar{A}_4$ du tétraèdre NH_4^+ ; pour que les conditions de symétrie du cristal soient remplies il doit nécessairement exister un désordre du cation sur deux orientations (cf. figure II-1). Par diffraction de neutrons, LEVY et PETERSON (14) ont prouvé qu'il en est bien ainsi. Les valeurs des entropies de transition Δs_{II-III} correspondantes sont rassemblées dans le tableau II-1 ; on constate qu'elles sont très voisines de R Log 2 = 1,38 u.e.

La deuxième transition est du premier ordre, elle conduit à un réseau c.f.c. où chaque cation est au centre d'un octaèdre régulier des anions. Encore une fois la symétrie du site cristallin rend possible l'existence de nouvelles orientations du cation. Par diffraction de neutrons (14, 23), on ne peut toutefois pas préciser de façon univoque quelles sont ces orientations parmi celles représentées sur la figure II-1.

L'interprétation des valeurs Δs°_{I-II} en termes d'entropie de configuration conduit à choisir un modèle où le désordre puisse s'acquérir sur trois fois plus d'orientations que dans la phase II, soit sur six orientations puisque la somme des entropies des deux transitions est proche de R Log 6 = 3,57 u.e., comme on le remarque sur le tableau II-1.

Pour NH_4F, CALVERT et WHALLEY (15) ont récemment montré que sous pression, on passait directement d'une phase totalement ordonnée à une phase cubique à faces centrées désordonnée, la variation de volume est $\Delta V \simeq 26$ % et l'entropie de transition est également voisine de R Log 6 vomme on peut le voir sur le tableau II-1.

On remarque un bon accord entre les valeurs de $\sum \Delta s_{tr}$ et la valeur R Log 6 ; toutefois, dans le cas de NH_4I, il existe un écart important dont nous essaierons de rendre compte plus loin.

Dans la phase cubique à faces centrées, il existe donc six orientations discernables équiprobables. Il n'existe que deux possibilités : soit les six orientations telles que un A_3 du tétraèdre soit toujours colinéaire avec un axe A_4 de l'octaèdre des anions premiers voisins (cf. figure II-1c) soit les six orientations telles que l'axe $\bar{A}_4$ du cation soit confondu avec un axe A_4 de l'octaèdre.

Il faut noter que dans le premier cas, il existe toujours une liaison hydrogène N-H...X, et que les deux orientations de la phase II sont aussi deux des six orientations possibles dans la phase I. Au contraire, dans le deuxième cas, il n'y a plus de liaison hydrogène possible et les six orientations acquises en phase I sont six orientations nouvelles ; c'est pourtant cette solution qui

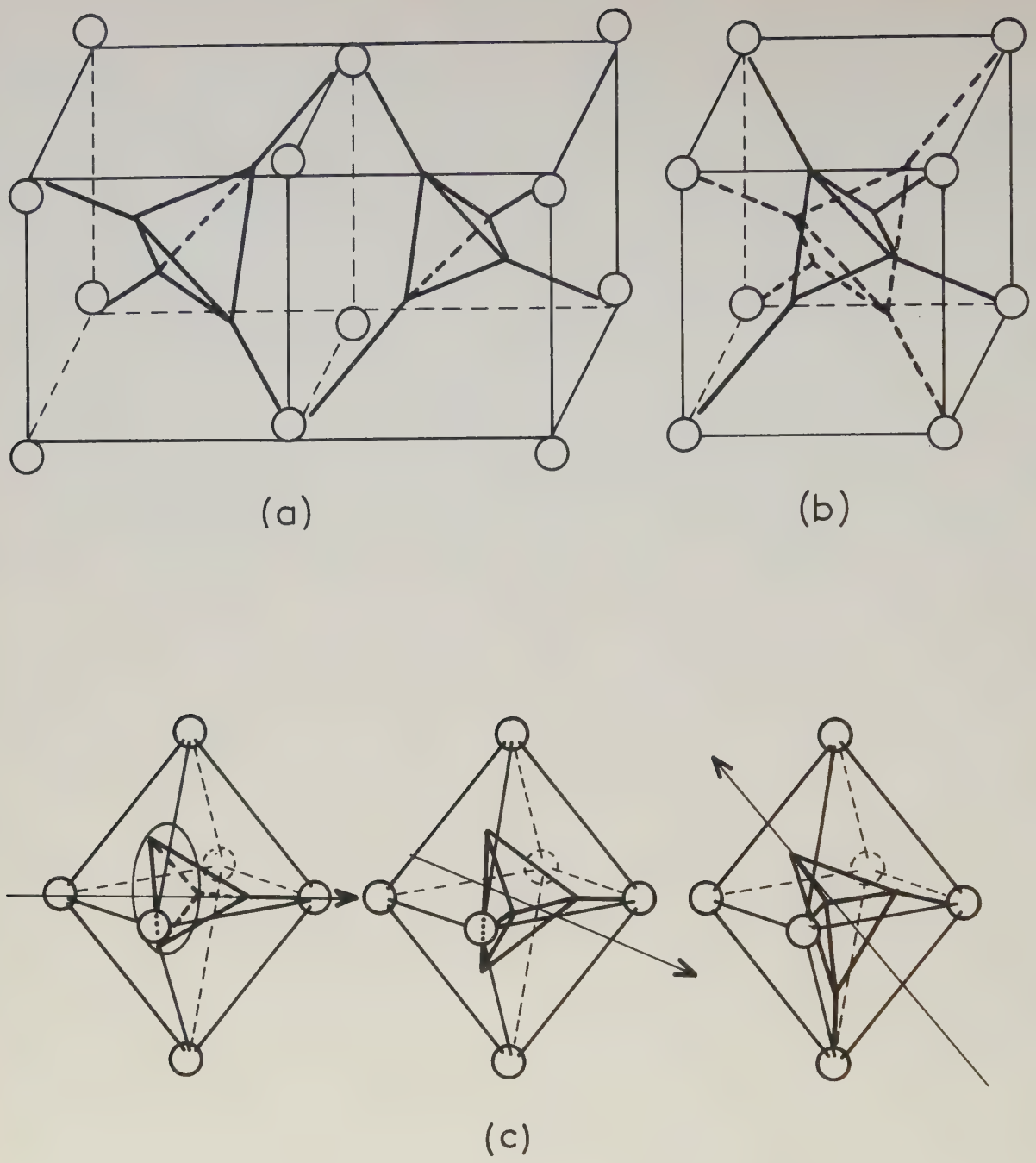


Figure II-1 : Structures des phases ordonnée et désordonnée de NH_4Br

a) phase III quadratique ordonnée

b) phase II cubique simple, désordre sur les deux orientations T_d

c) phase I cubique à faces centrées, divers modèles du désordre proposés par H.A. LEVY et S.W. PETERSON (14).

semble actuellement admise (14, 33).

En ce qui concerne les halogénures de méthylammonium, $NH_{4-x}(CH_3)_xCl$, STAMMLER (4) a montré par analyse thermique différentielle qu'il existe deux transitions à l'état solide pour x = 1 et 2 puis une seule transition lorsque x = 3 et 4. Les phases I ne sont pas de structure cubique mais quadratique pour x = 1 et 3 et hexagonale pour x = 2. Cependant, on ne connait ni les structures des phases II vraisemblablement ordonnées, ni les enthalpies de transition ; on ne peut donc pas interpréter les transitions observées de façon sûre en terme ordre-désordre.

III-2) Cas des perchlorates et fluoborates alcalins

Nous observons dans ces séries un comportement différent, l'acquisition du désordre d'orientation se faisant en une seule étape :

II orthorhombique $\xleftrightarrow{\text{transition du 1er ordre}}$ I cubique faces centrées

Ce schéma est plus proche de celui que nous avons observé pour $N(CH_3)_4Cl$, de plus, les rapports des rayons ioniques sont sensiblement les mêmes, enfin les valeurs des entropies de transition mesurées sont tout à fait comparables à celles que nous avons déterminées, comme on peut le voir sur le tableau II-2 où nous avons rassemblé les températures de transition, les variations du volume moléculaire et les variations d'entropie lors de la transition.

	ClO_4^- (13 - 17)				BF_4^- (18 - 19)		
	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	K^+	Rb^+	Cs^+
T_{trans} K	581	573	552	492	556	518	443
ΔV %	16,2	14,5	13,1	8,7	8		
$\Delta s^o_{u.e.}$		5,74			5,9	5,5	4,4

Tableau II-2

Tableau II-3

	CF_4	CCl_4	CBr_4	$C(CH_3)_4$
$T_{transition}$ (21a)		225,8 K	319,4 K	140 K
$\Delta S_{u.e.}$ (21a)	4,64	4,91	4,98	4,4 + prétransition
Structure (21b) ordonnée			monocl.	quadr.
Structure (21b) désordonnée		c.f.c. a = 8,34	cubique Z = 8 a = 11,34	c.f.c. (27) a = 8,78

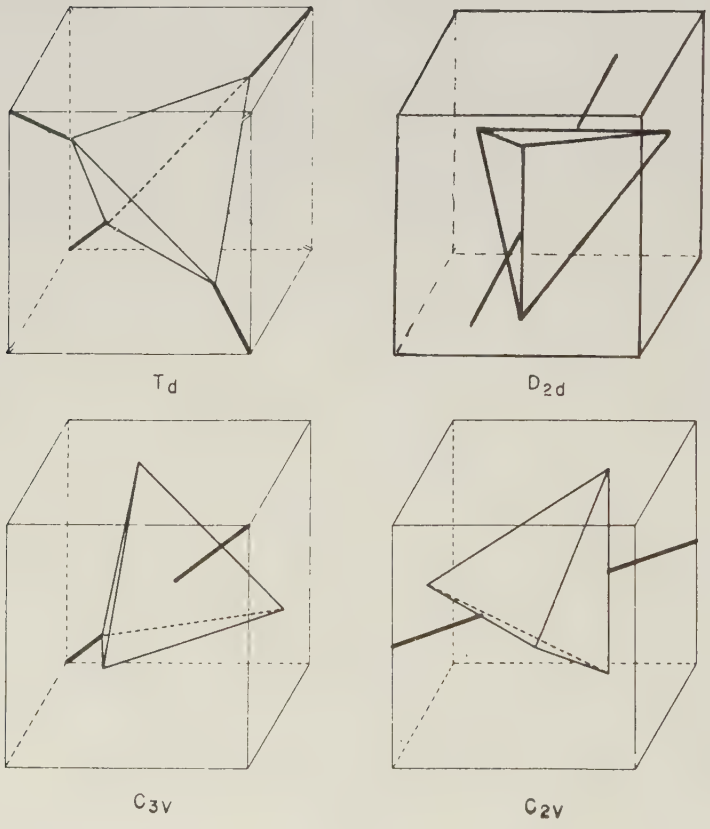


Figure II-2 : Orientations possibles pour une molécule tétraédrique dans un réseau cubique à faces centrées, d'après G.B. GUNTHRIE et J.P. CULLOUGH (11)

Aucune des valeurs d'entropie n'a été interprétée en termes de transition ordre-désordre des tétraèdres. De même, les structures des phases haute température difficiles à manipuler n'ont donné lieu qu'à la détermination des paramètres de la maille.

III- 3 - Cas des cristaux moléculaires

Dans le cas des molécules tétraédriques, on observe des phases haute température plastiques ; les entropies de transitions sont élevées et voisines de 5 u.e. comme le montre le tableau II-3.

Pour le néopentane, l'acquisition du désordre se fait en une seule étape avec passage d'une phase quadratique à une phase cubique cfc. GUNTHRIE et Mc CULLOUGH (11) ont interprété de façon cohérente ces résultats. Si l'on ne tient compte que du critère de symétrie du réseau cristallin, les possibilités de désordre sont nombreuses et rassemblées sur la figure II-2.

Toutefois, un critère énergétique permet d'éliminer certaines orientations ; les douze premiers voisins d'une molécule sont sur les sommets d'un cubo-octaèdre régulier. L'énergie du système sera minimale lorsqu'on aura rendu maximales les plus courtes distances. Ceci conduit les auteurs à classer par ordre de stabilité croissante les différents types d'orientations, soit :

$$D_{2d} < C_{2v} < C_{3v} < T_d \qquad \text{II-6}$$

GUNTHRIE et Mc CULLOUGH interprètent les entropies de transition expérimentales en terme d'entropie de configuration, d'après l'équation :

$$\Delta s^\circ_{\text{expérimental}} = R \text{ Log } 10 + \Delta s^\circ_{\text{n.cf}} \qquad \Delta s^\circ_{\text{n.cf}} \simeq 0{,}4 \text{ u.e.} \qquad \text{II-7}$$

La seule possibilité compte tenu du critère énergétique précédemment défini conduit donc aux orientations : $2\ (T_d) + 8\ (C_{3v}) = 10$.

AMZEL et BECKA (23) ont récemment proposé une autre façon d'interpréter les résultats expérimentaux du tableau II-3. Développant la théorie proposée par POPLE et KARASZ, ils montrent que, dans un modèle de potentiel d'interaction de LENARD JONES et DEVONSHIRE et dans l'approximation de BRAGG, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques de transition ordre-désordre. Ce calcul qui ne tient compte que de l'effet du désordre d'orientation (ou de position), permet d'obtenir un bon accord entre valeurs observées sur les molécules tétraédriques et les valeurs calculées pour n = 6 ; ces auteurs concluent donc que ce sont les six

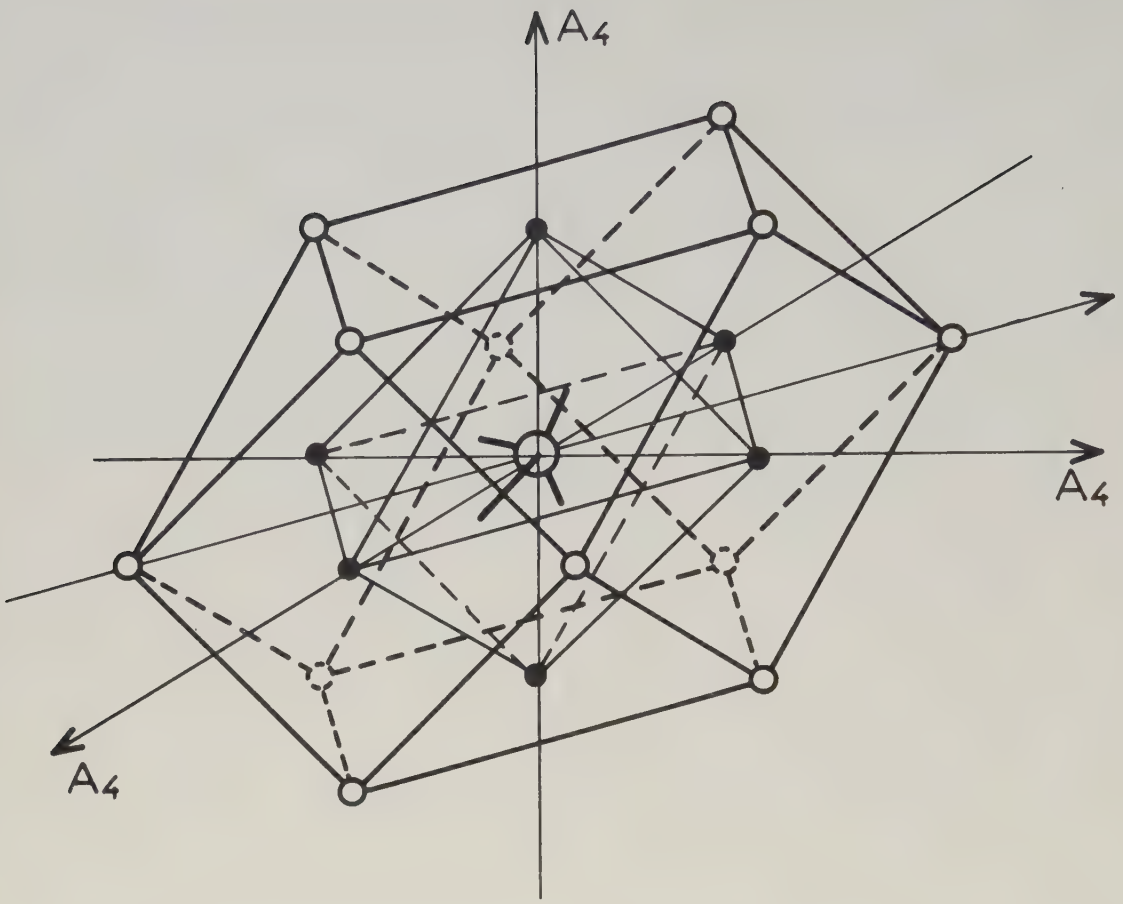


Figure II-3 : Représentation d'une orientation de symétrie C_{2v} dans le réseau cubique à faces centrées, parmi les 12 orientations possibles :

- o cation dont l'orientation est C_{2v}
- o cations premiers voisins aux sommets d'un cubo-octaèdre
- • anions premiers voisins aux sommets d'un octaèdre.

orientations D_{2d} qui seraient également probables dans la phase I. Le problème de savoir quelles sont les orientations permises n'est donc pas encore résolu.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS AVEC LES MODELES ANTERIEURS

Dans le cas du chlorure de tétraméthylammonium, nous avons observé une transition du premier ordre à 535 K dont l'entropie est de 5,6 u.e. Cette transition permet de passer d'un réseau de symétrie rhomboédrique donc ordonné à un réseau cubique faces centrées, la variation de volume moléculaire observée est de 12,9 %.

Ces résultats sont nettement différents de ceux décrits au paragraphe précédent pour les sels d'ammonium. Par contre, ils sont comparables à ceux des perchlorates et des fluoborates, tant par le processus structural que par les valeurs $4,4 < \Delta s^\circ < 5,9$ u.e. observées. Malheureusement, ces valeurs ne sont pas interprétées quantitativement. Enfin, on peut tout à fait comparer $N(CH_3)_4Cl$ et $C(CH_3)_4$ puisque presque tous les paramètres caractéristiques sont sensiblement voisins.

On constate donc que $N(CH_3)_4Cl$ se comporte plutôt comme les composés moléculaires que comme les sels d'ammonium, bien que, dans le cas du fluorure, on observe une seule transition entre phases de même symétrie que pour $N(CH_3)_4Cl$. Deux raisons peuvent contribuer à expliquer ce fait.

Le trait caractéristique des sels d'ammonium est la possibilité de liaison hydrogène entre anions et cations, ce qui n'est pas le cas pour les sels de tétraméthylammonium , ni pour les perchlorates. Ceci se traduit dans la structure cristalline correspondant aux phases ordonnées par un déplacement de l'anion soit vers les sommets du tétraèdre, soit en sens inverse.

De plus, pour NH_4X, l'ion de plus grande taille est sphérique, au contraire pour $N(CH_3)_4Cl$, $KClO_4$ et MBF_4 , l'ion le plus gros est tétraédrique, le rapport des deux rayons ioniques est, dans ce cas, de l'ordre de 0,5. On peut donc penser que, dans la phase désordonnée, ce n'est plus le réseau des ions de charge opposée sphériques qui impose les orientations possibles, mais plutôt les ions de même nature tétraédriques qui sont les douze premiers voisins.

Si nous écrivons donc, comme l'ont proposé NEWNS et STAVELEY (12) : $\Delta s^\circ_{expérimental} = 5,60$ u.e. $= R \text{ Log } N_I + \Delta s^\circ_{ncf}$, en admettant $\Delta^\circ_{ncf} \simeq 0,5$ u.e., on obtient $\Delta s^\circ_{cf} \simeq 5$ u.e. $\simeq R \text{ Log } 12$. On ne peut toutefois pas éliminer la solution $\Delta s^\circ_{cf} = R \text{ Log } 10$ qui conduit à une contribution $\Delta s^\circ_{ncf} \simeq 1$ u.e.

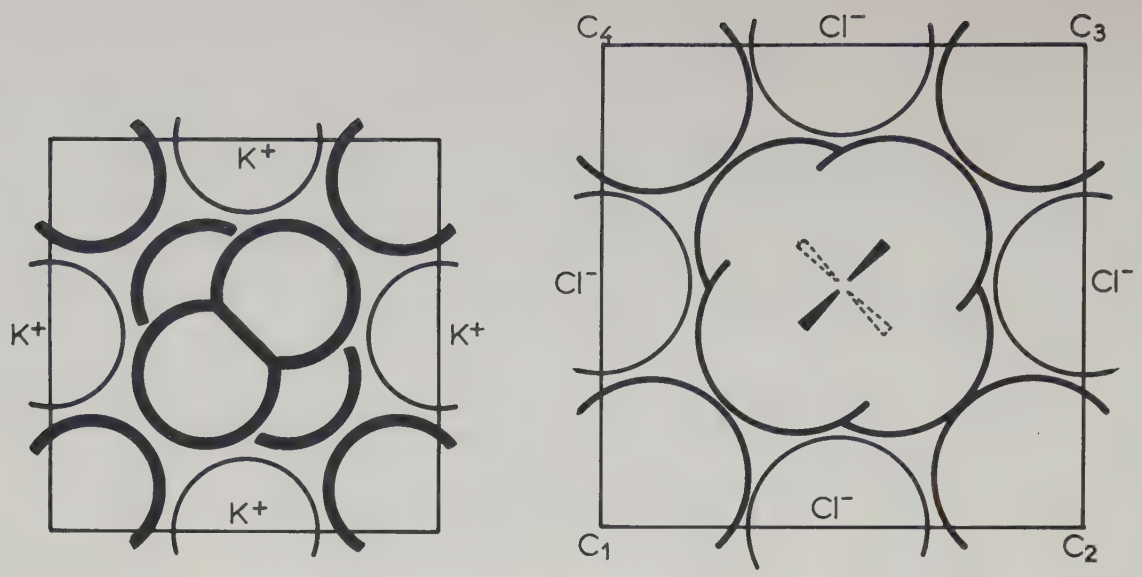


Figure II-4 : Orientation de symétrie T_d pour un réseau cubique à faces centrées
- maille de $KClO_4$ d'après WYCKOFF a = 7,47 Å
- maille de $N(CH_3)_4Cl$ phase I a = 9,11 Å

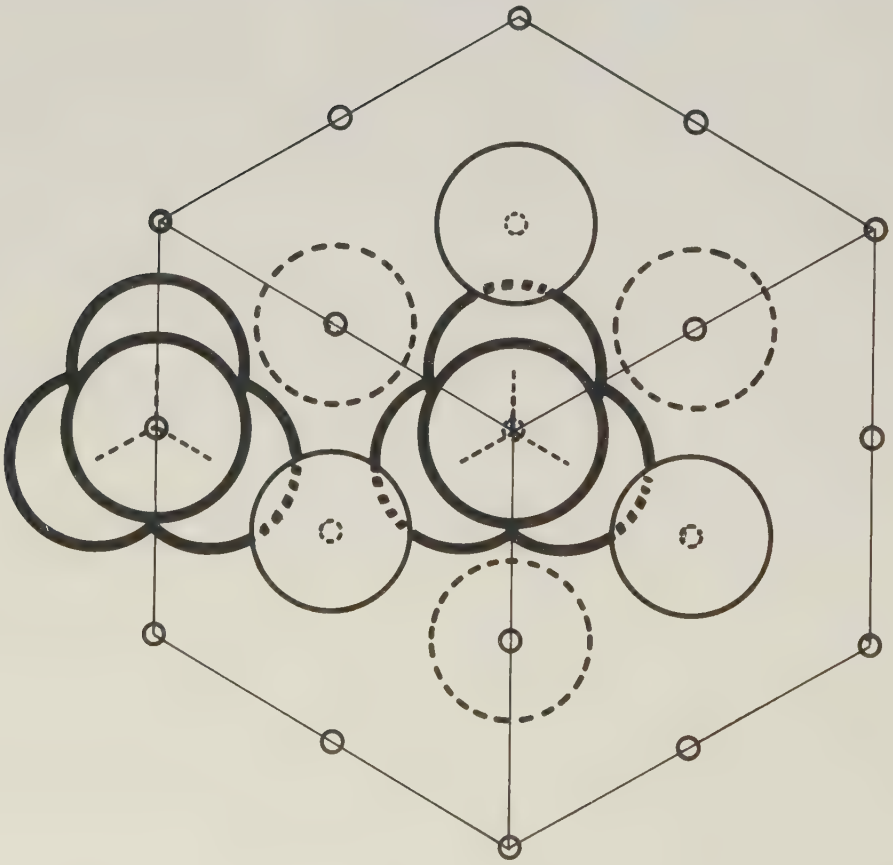


Figure II-5 : Maille cubique à faces centrées vue suivant un de ses axes ternaires
Représentation d'une orientation C_{3v} de $N(CH_3)_4^+$ dans la phase I de $N(CH_3)_4Cl$.

La solution n = 12 ne peut s'expliquer que par un désordre sur les 12 sites de symétrie C_{2v}. Sur la figure II-3, nous avons représenté une de ces orientations ; on remarque alors que tant pour $N(CH_3)_4Cl$ que pour $KClO_4$, cette solution est inacceptable. En effet, si aucun sommet du tétraèdre n'est dirigé vers un autre tétraèdre, dans le cas du $N(CH_3)_4Cl$, deux sommets du cation sont dirigés presque directement vers deux anions. En tenant compte du paramètre de la maille c.f.c. a = 9,11 Å et des rayons ioniques, on constate qu'il y aurait recouvrement important des groupes CH_3 et de l'anion Cl^-. Il en est de même pour $KClO_4$ où l'on observerait un recouvrement des atomes d'oxygène et de potassium. Nous ne retiendrons donc pas la solution n = 12 puisqu'elle conduit à un édifice énergétiquement très peu probable.

La solution n = 10 ne peut être obtenue que par combinaison des sites de symétrie T_d et C_{3v}. Nous avons représenté sur les figures II-4 et II-5 une orientation de chaque type. On constate que les orientations T_d sont tout à fait compatibles avec la taille des ions ; on n'observe pas de contact de VAN DER WAALS entre cation $N(CH_3)_4^+$ ni de recouvrement anion-cation. D'ailleurs, la structure proposée pour les perchlorates à haute température correspond à une orientation T_d (24) ; toutefois, ces structures peu précises ne tenaient pas compte d'un mouvement possible des ions.

Enfin, les orientations C_{3v} représentées sur la figure II-5 semblent aussi justifiées, cependant les contacts entre ions tétraédriques semblent plus nombreux que pour les orientations T_d.

V - ESSAI DE CALCUL DES DIVERSES CONTRIBUTIONS A L'ENTROPIE DE TRANSITION

V - 1 - Définition des diverses contributions

Nous avons vu que l'entropie de transition peut être décomposée en deux termes :

$$\Delta s^\circ_{tr} = \Delta s^\circ_{cf} + \Delta s^\circ_{ncf} \qquad \text{II-8}$$

équation dans laquelle Δs°_{cf} rend compte de la variation de l'entropie de configuration liée à l'orientation des ions. Δs°_{ncf} regroupe toutes les autres contributions.

Cette définition conduit à une première remarque ; en effet, dans certains cas, il peut exister un désordre de position, la transition à l'état solide correspondant à la "fusion" du réseau d'un des ions (25) ; ceci est notamment le cas des sels d'argent en particulier AgI (26). Un tel mécanisme entraîne une

entropie de configuration liée à la translation qui atteint 2 à 3 u.e. Toutefois, si ce processus est certain dans le cas des sels où la phase désordonnée présente des lacunes rendant possible le désordre, il semble très peu probable dans le cas d'un empilement compact cubique à faces centrées ; c'est pourquoi, nous supposons que le terme Δs°_{cf} est uniquement lié à l'orientation des ions.

Le terme Δs°_{ncf} englobe les contributions liées au potentiel d'interaction et à l'expansion thermique, donc aux vibrations internes et du réseau, rotation, translation :

$$\Delta s^{\circ}_{ncf} = \Delta^{\circ}_{\text{vibration int.}} + \Delta s^{\circ}_{\text{rotation empêchée}} + \Delta s^{\circ}_{\text{translation}} + \ldots \qquad \text{II-9}$$

Le calcul rigoureux de toutes les contributions ne pouvant être fait faute des données nécessaires, on peut essayer d'évaluer les différents termes. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II, NEWNS et STAVELEY (12) ont déjà fait cette démarche.

Leur estimation faite à partir des résultats expérimentaux sur les halogénures alcalins ne rend cependant pas compte de tous les termes. En effet, il n'existe, dans ce cas, ni de terme lié à la rotation empêchée puisque les ions sont sphériques, ni de terme lié à la variation des vibrations internes puisque les ions sont monoatomiques. Nous devons donc évaluer ces termes par d'autres moyens.

Les vibrations internes sont très peu sensibles aux changements de phases, leur contribution à l'entropie est donc sensiblement la même dans les deux phases à la transition. On peut donc négliger ce terme dans l'entropie de transition.

V - 2 - Evaluation de la contribution liée à la rotation empêchée Δs°_{rot}.

On sait que l'acquisition du désordre d'orientation perturbe essentiellement les courbes de potentiels de réorientation. Cet effet se manifeste en particulier lors des mesures du temps de relaxation nucléaire spin-réseau, la barrière d'empêchement à la libre réorientation des ions ou molécules étant en général nettement plus faible dans les phases désordonnées (29) (31). On détermine souvent une barrière dans la phase ordonnée car le mouvement peut alors se produire sur des sites thermodynamiquement indiscernables, puis on détermine une

autre barrière dans la phase désordonnée, le mouvement se faisant à la fois sur des sites d'orientation discernables et indiscernables.

En ce qui concerne le spectre de libration, on observe dans la phase ordonnée une bande étroite de libration des tétraèdres, une analyse fine pouvant éventuellement dans des cas favorables permettre de séparer les différentes librations. Dans les phases désordonnées, on n'observe en général qu'une bande large déplacée vers les basses fréquences, l'élargissement de la raie traduit une large distribution des niveaux de libration.

L'ion ou la molécule tétraédrique peut être considéré comme un rotateur sphérique empêché par une barrière de hauteur différente dans la phase ordonnée et dans la phase désordonnée. Nous devons donc calculer la différence d'entropie entre deux rotateurs empêchés à la température de transition.

Ne connaissant pas la barrière dans la phase désordonnée de $N(CH_3)_4Cl$, nous ferons l'hypothèse qu'au changement de phase II → I, la barrière est affectée de la même façon que dans le cas des $C(CH_3)_4$ et NH_4I qui présentent, par ailleurs, un comportement analogue à celui de $N(CH_3)_4Cl$.

Dans le tableau II-4, nous avons rassemblé les paramètres liés à la libration des tétraèdres des trois composés qui nous intéressent. Le calcul du nombre de molécules d'énergie supérieure ou égale à la barrière (27) montre que si le modèle de FRENKEL est applicable dans le cas des phases ordonnées, on doit l'utiliser avec prudence dans les phases désordonnées . Le calcul de l'entropie à partir du librateur harmonique qui conduit à négliger les molécules excitées au-dessus de la barrière, conduit, en effet, à des valeurs de l'entropie trop faibles, l'erreur pouvant atteindre 0,6 u.e. par degrès de liberté dans le cas de NH_4I.

Le calcul de l'entropie du rotateur empêché a été réalisé à l'aide des fonctions de PITZER (36) ; pour ce faire, il est nécessaire de décomposer le rotateur sphérique en trois rotateurs identiques correspondant aux trois degrés de liberté dans trois directions de l'espace. La seule barrière connue est celle obtenue par R.M.N. ; c'est une valeur moyenne donc identique pour les trois rotateurs. Les contributions ainsi calculées varient de 4,1 u.e. pour $C(CH_3)_4$ à 3,3 u.e. pour NH_4I et 3,8 u.e. pour $N(CH_3)_4Cl$.

Enfin, on peut tenter d'estimer la variation de la barrière lors du changement de phase "a priori" à partir de la variation de volume observée. En effet, comme on le verra au chapitre IV, la barrière de réorientation de ces composés ioniques peut être exprimée en fonction du volume suivant une loi $V_o \alpha v^{-5/3}$ (35). Les variations de volume observées passent de 12 % pour $N\,Me_4\,Cl$ à 19 % pour $NH_4\,I$ (16). Les barrières correspondantes dans la phase I seraient

Tableau II-4

	Phase ordonnée IR-DN ν_L cm^{-1}	Phase ordonnée RMN(T_1) V_o Kcal/mole	Phase désordonnée IR-DN	Phase désordonnée RMN V_o Kcal/mole	T_{tr} °K	molécules en état de saut dans la phase %	%
$C(CH_3)_4$	66[28]	4,0[29]	La bande de libration est élargie ou inobservable	1,0[29]	140	néglig.	2,8
NH_4I	277[30]	2,6[31]		0,76[31]	$\overline{T} \approx 256$	0,6	13,7
$N(CH_3)_4Cl$	110[68]	12,4 *		(≃ 4,?2)	535	néglig.	(≃ 1,5).

* cf. chapitre III.

Tableau II-5

	$\Delta s°_{obs.}$	$\Delta s°_{transl.}$	$\Delta s°_{rot.}$	$\Delta s°_{cf}$	N_I
$C(CH_3)_4$ $V°_I$ RMN	≃ 5,0 u.e.	< 0,5 u.e.	4,1 u.e.	0,9 u.e.	2
$C(CH_3)_4$ $\Delta\nu_{maille}$					
NH_4I $V°_I$ RMN	4,52 u.e.	< 0,5 u.e.	3,3 u.e.	1,10 u.e.	2
NH_4I $\Delta\nu_{maille}$			1,6 u.e.	2,4 u.e.	4
$N(CH_3)_4Cl$ $V°_I$ RMN	5,6 u.e.	< 0,5 u.e.	3,8 u.e.	1,3 u.e.	2
$N(CH_3)_4Cl$ $\Delta\nu_{maille}$			0,9 u.e.	4,1 u.e.	6

alors $V_{o_I} \simeq$ 10 kcal mole^{-1} pour $N(CH_3)_4Cl$ et V_{o_I} = 1,64 kcal mole^{-1} pour NH_4I. Ces valeurs sont très différentes de celles que nous avons utilisées précédemment (cf. tableau II-4). Les contributions Δs°_{rot} correspondantes sont nettement moins élevées : 0,9 u.e. pour $N(CH_3)_4Cl$, 1,6 u.e. pour NH_4I. Cette évaluation implique l'approximation que la barrière dans la phase I soit régie par la même loi que dans la phase II.

Nous pensons donc que la contribution Δs°_{rot} est importante et peut atteindre plusieurs unités entropiques. Toutefois, le calcul rigoureux de ce terme nécessiterait de tenir compte de la distribution observée des fréquences de libration, l'utilisation d'une fréquence unique moyenne pouvant conduire à des valeurs erronées de l'entropie de rotation dans la phase I.

V - 3 - Interprétation de l'entropie de configuration

Comme on peut s'en rendre compte sur le tableau II-5, la somme des divers termes conduit à des valeurs nettement plus faibles de l'entropie de configuration que celles évoquées au paragraphe précédent. En effet, au lieu des 10 ou 12 orientations auxquelles on aboutissait, seules deux solutions restent possibles : soit N = 2, soit N = 6.

Dans le cas où N = 6, ce sont les orientations D_{2d} qui seraient occupées ; sur la figure II-6, on constate qu'il y correspond un réseau caractérisé par de nombreux contacts tant $CH_3 \ldots CH_3$ que $CH_3 \ldots Cl$.

Au contraire, la solution N = 2 conduit au désordre sur les deux orientations T_d qui semblent correspondre au réseau énergétiquement le plus stable (cf. figure II-4).

Il est toutefois évident que ce résultat serait beaucoup plus sûr si l'on connaissait la barrière moyenne empêchant la libre rotation dans la phase I, ou mieux, la distribution des barrières dans cette phase.

Remarquons enfin, que l'évaluation de l'entropie de vibration telle que nous l'avons décrite suppose implicitement que les potentiels sont périodiques et sinusoïdaux. Or, l'étude récente par diffraction des neutrons de NH_4I dans la phase I montre que le mouvement de l'ion est complexe et que beaucoup de modèles du mouvement permettent de rendre compte des résultats ; toutefois, dans tous les cas, il semble que l'on ait des oscillations dans un puits large (33). De même, le calcul "a priori" des formes des barrières de potentiel , dans le cas de NH_4 Br dans les phases II et III montre que le mouvement a lieu dans un potentiel dont les puits sont larges et presque carrés (34).

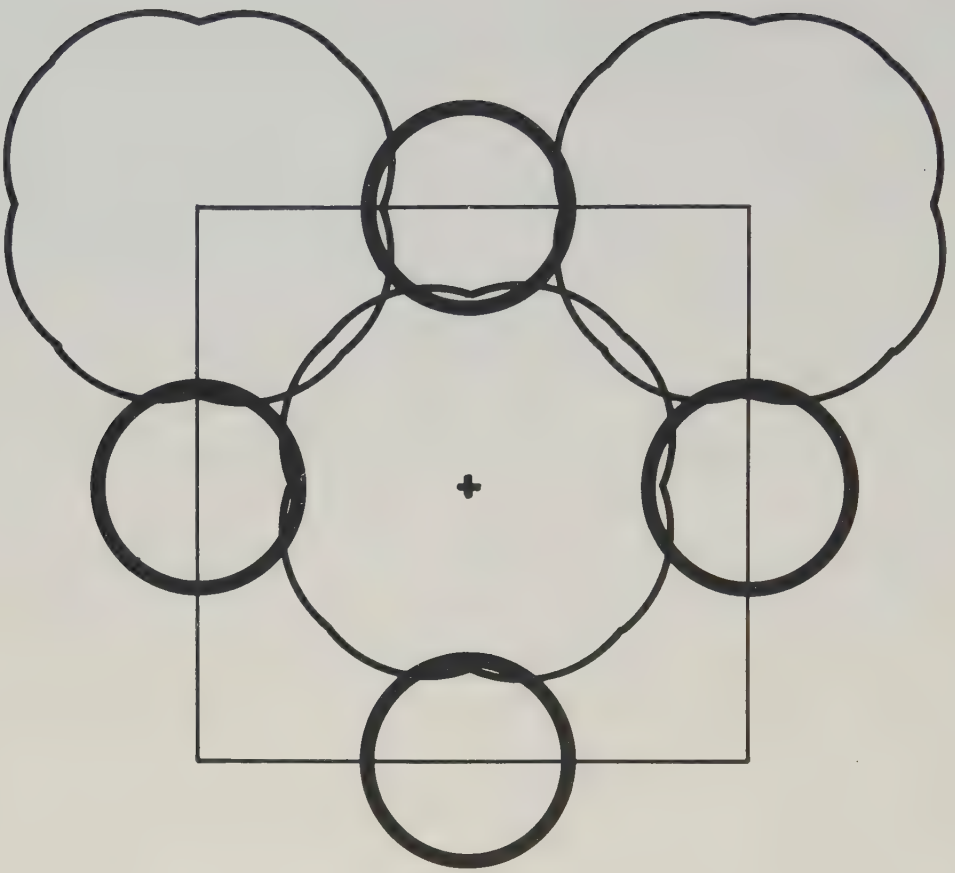


Figure II-6 : $N(CH_3)_4$ Cl phase cubique à faces centrées
coupe (002). Les contours figurés pour $N(CH_3)_4^+$ correspondent au volume engendré lors de l'occupation successive des 6 orientations D_{2d}.

Il serait donc maintenant particulièrement intéressant de posséder des données précises concernant le mouvement des rotateurs faiblement empêchés puis de calculer leurs fonctions thermodynamiques. Il est probable que ceci conduise à des contributions Δs°_{ncf} plus précises et permette de proposer un nombre précis de puits avec plus de certitude.

CONCLUSION

Bien que l'ensemble garde un certain caractère spéculatif du fait de l'incertitude introduite par Δs°_{ncf}, nous avons pu montrer que la transition observée dans $N(CH_3)_4Cl$, de même que celles des perchlorates et fluoborates alcalins, permet de passer d'une phase ordonnée, à une phase cubique faces centrées désordonnée.

Dans une première étape, l'interprétation de l'entropie de transition en suivant les schémas développés par les auteurs antérieurs dans des cas semblables nous a conduit à un nombre maximal de 10 orientations discernables.

Toutefois, en reprenant point par point l'évaluation des différentes contributions à l'entropie de transition, nous avons montré que la variation de la barrière de rotation d'une phase à l'autre entraîne une variation d'entropie du rotateur empêché qui atteint plusieurs unités entropiques. Il en résulte que le nombre de configurations que nous proposons est très faible ; il semble que dans tous les cas envisagés un désordre sur les deux orientations T_d suffise à rendre compte de l'entropie de configuration.*

Beaucoup de conclusions concernant le nombre d'orientations possibles dans des phases désordonnées, basées uniquement sur l'application de l'équation II-5 sont donc remises en cause lorsqu'il existe une variation de la barrière de réorientation d'une phase à l'autre.

On doit donc penser que, dans les phases cubiques à faces centrées, l'ion tétraédrique constitue un rotateur presque libre, les barrières étant faibles et les puits en nombre peu élevés, larges. Ceci est à opposer à la conclusion que le rotateur est fortement empêché mais se réoriente sur un nombre élevé de sites.

L'étude de la variation du spectre de vibration de $N(CH_3)_4Cl$ dans le domaine 0-100 cm^{-1} devrait confirmer la grande liberté de mouvement des ions dans la phase I. Enfin, le calcul "a priori" de la forme des courbes d'énergie potentielle autour des ions en mouvement devrait peut être permettre d'approfondir le modèle du mouvement et préciser le nombre de puits théoriques.

De même, les mesures des enthalpies de transition des perchlorates alcalins et des sels de méthylammonium devraient conduire à une interprétation analogue et montrer la généralité du processus décrit ici, dans le cas des sels de type AB_4X.

---

* Nous n'avons pas envisagé l'hypothèse de corrélations d'orientations entre cations voisins et supposé jusqu'ici que les mouvements sont indépendants.

Une corrélation des mouvements se traduisant par un ordre local conduit à une diminution de l'entropie de configuration (84) :

$$\Delta s^\circ_{cf} = R \operatorname{Log} n - \Delta s^\circ_{\text{corrélations}}$$

Encore une fois, ce terme supplémentaire n'est que difficilement calculable. Faute de raisons suffisantes, nous n'avons pas tenu compte de cet effet bien qu'a priori il ne soit pas à exclure en particulier dans le cas où le mouvement se ferait par réorientation sur les 6 sites D_{2d}.

Chapitre III

ETUDE PAR R.M.N. DES HALOGENURES DE TETRAMETHYLAMMONIUM

I - INTRODUCTION

L'étude précédente a montré que les halogénures de tétraméthylammonium sont ordonnés à basse température, seule la phase I du chlorure à haute température est désordonnée, les cations $\left[N(CH_3)_4\right]^+$ occupant plusieurs orientations discernables.

L'étude par résonance magnétique nucléaire large bande doit nous permettre de déterminer les paramètres des mouvements existant dans les phases ordonnées. Ces mouvements se font sur des sites indiscernables ; seul l'étiquetage des spins nucléaires permet alors de différencier les diverses orientations accessibles au cours du mouvement.

L'étude de la dynamique d'ion tétraédrique a déjà donné lieu à un grand nombre de travaux après que GUTOWKY PAKE et BERSOHN (35) aient les premiers montré dans le cas des sels d'ammonium, tout ce qu'une telle étude pouvait apporter.

II - PURIFICATION ET IDENTIFICATION DE PRODUITS - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

L'iodure de tétraméthylammonium est un produit FLUKA "puriss" ; il a été séché sous vide pendant 48 heures avant utilisation.

Le chlorure et le bromure sont des produits Eastmann Kodak, ils ont été recristallisés trois fois dans le méthanol absolu en boîte sèche, les traces d'eau ou de solvant sont éliminées par séchage sous vide à 50°C pendant plusieurs jours. Ces produits sont manipulés exclusivement en boîte sèche puis les porte-échantillons sont scellés sous vide.

La pureté des produits a été vérifiée par microanalyse. Les résultats pour le chlorure sont les suivants : 43,88 % C, 10,93 % H, 12,53 % N, 30,67 % Cl, les valeurs calculées sont : 43,83 % C, 10,36 % H, 12,78 % N et 32,42 % Cl. L'analyse a, en outre, montré la présence de 0,8 % de Br. Pour le bromure les

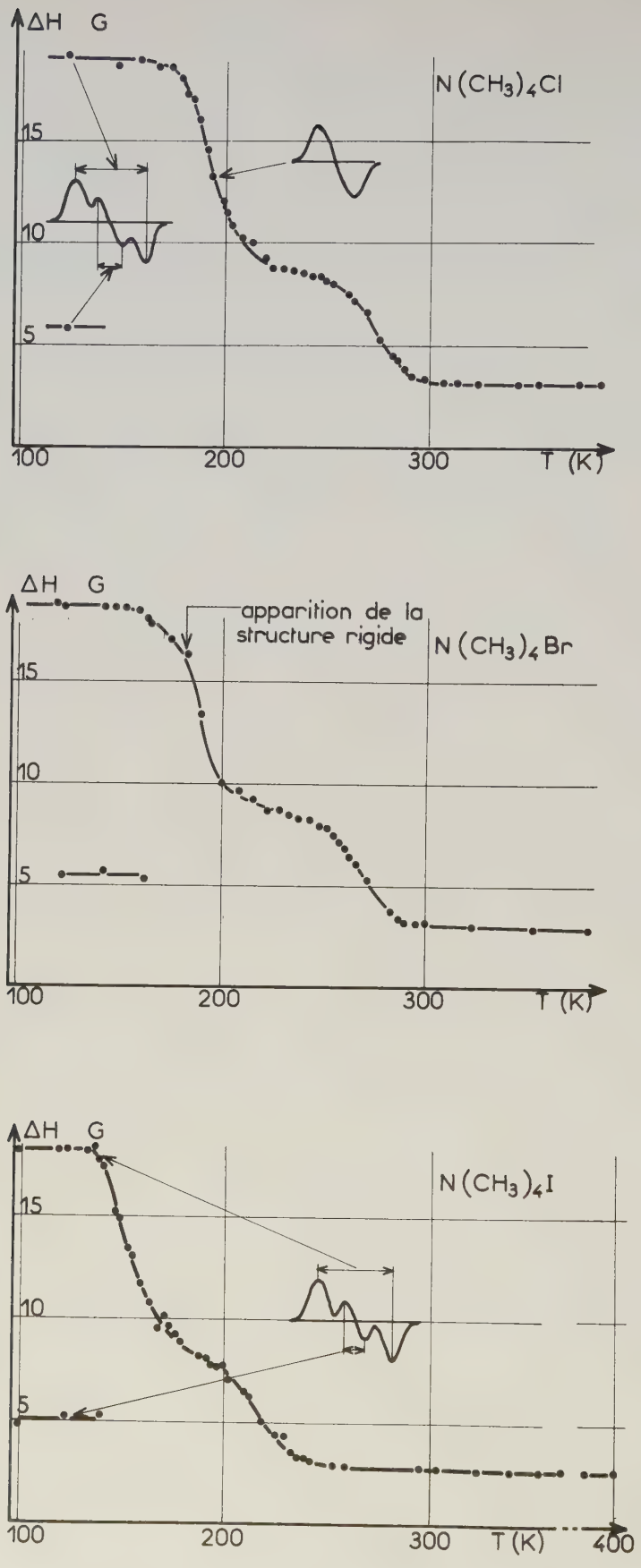


Figure III-1 : Variation de la largeur de la raie en fonction de la température pour les trois halogénures de tétraméthylammonium.

résultats de l'analyse sont : 31,34 % C, 7,64 % H, 9,27 % N, 51,87 % Br, les valeurs calculées sont : 31,18 % C, 7,74 % H, 9,09 % N et 51,88 % Br*.

Les spectres de R.M.N. haute résolution des produits en solution dans D_2O ont été enregistrés sur un spectromètre HA 100 Varian. On ne décèle pas de trace de produit étranger. Le spectre se présente sous forme d'un triplet dû au couplage $^{14}N\text{-}CH_3$, dont les pics ont sensiblement la même intensité ; la constante de couplage vaut 0,6 ± 0,1 cycle. Le déplacement chimique du triplet est de 3,23 ppm/TMS pour le chlorure, le bromure et l'iodure.

Les spectres de résonance large bande sont obtenus sur un spectromètre TRÜB-TAUBER 25 MHz, l'amplitude de modulation 30 Hz utilisée variant de 0,2 G à haute température, à 1 G aux basses températures. La courbe dérivée d'absorption est obtenue sur un enregistreur XY asservi au balayage du champ. La largeur de raie est mesurée entre les extrema de la courbe dérivée d'absorption. Les seconds moments obtenus par intégration numérique sont corrigés du terme de modulation.

Les études aux basses températures ayant mis en évidence une saturation importante dans le cas des chlorure et bromure, nous avons irradié ces échantillons à l'aide d'une source $^{60}C_o$, la dose est de 12.10^{19} eV/g. La concentration des radicaux $N(CH_3)_3$ obtenus est de l'ordre 10^{-4}, le spectre de RPE correspondant à celui observé par TENCH (37). Cette concentration en radicaux est suffisante pour diminuer fortement T_1 et permet donc l'obtention d'excellents spectres aux basses températures sans pour autant affecter la forme de la raie (38).

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les variations de la largeur (ΔH) de la raie de résonance et de son second moment (S) ont été étudiées en fonction de la température de 100 K à 380 K.

Les courbes de variation de ces paramètres pour chacun des halogénures sont représentées sur les figures III-1 et III-2. On remarque qu'elles ont la même allure, et qu'en passant de l'iodure au bromure et au chlorure, la courbe est légèrement décalée vers les hautes températures.

Les courbes $\Delta H(T)$ et $S(T)$ des trois halogénures présentent un palier à basse température. Nous remarquons que les courbes dérivées d'absorption sont dans tout ce domaine structurées ; cette structuration disparait à température

---

* *L'incertitude absolue sur les dosages de microanalyse est de 0,2 % quel que soit l'élément à doser.*

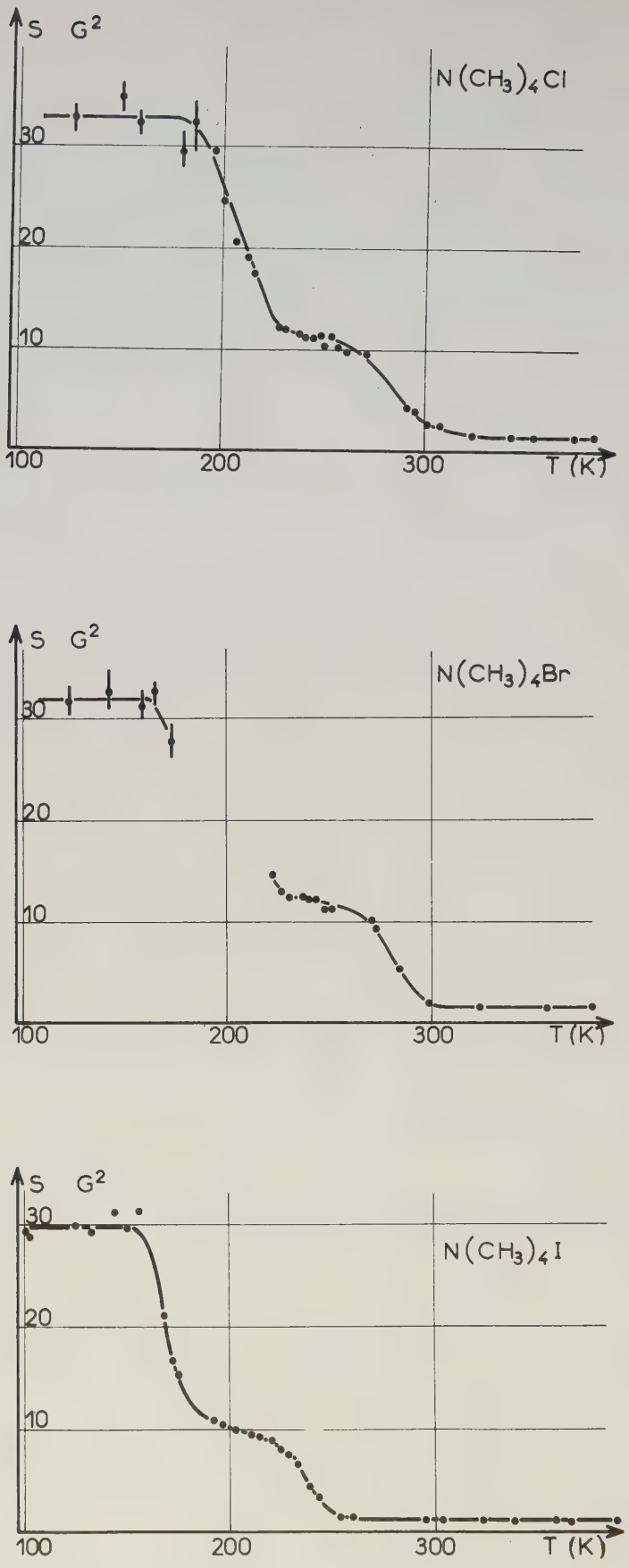


Figure III-2 : Variation du second moment en fonction de la température pour les trois halogénures de tétraméthylammonium.

croissante lorsque ΔH et S diminuent. La température de disparition de la structure de la raie est de 184 K pour le Cl^-, 180 K pour Br^- et 146 K pour I^-.

Après une variation rapide, les courbes de ΔH et S présentent un palier intermédiaire assez bref s'étendant de 230 à 253 K dans le cas de Cl^-, ce palier est encore net dans le cas de Br^- dans le domaine de 230 à 248 K. Dans le cas de I^- on observe seulement une variation de la pente vers 200 K.

Aux températures croissantes, après une nouvelle diminution de ΔH et de S, on observe un nouveau palier qui se prolonge jusqu'à la température limite de notre étude, 380 K.

Les valeurs des paramètres caractéristiques de la raie sont rassemblées dans le tableau n° III-1.

IV - CALCUL DES SECONDS MOMENTS THEORIQUES

Le second moment théorique de la courbe de résonance nucléaire est calculé à l'aide de la formule de VAN VLECK que l'on décompose en plusieurs contributions.

$$S = S_{1CH_3} + S'_{1CH_3} + S_2 = S_{1CH_3} + \beta^2 \qquad \text{III-1}$$

S_{1CH_3} est la contribution due aux couplages dipolaires entre protons d'un même groupe méthyle.

S'_{1CH_3} est la contribution due aux interactions entre groupes méthyles voisins situés dans le même cation.

S_2 est la contribution inter ionique.

Dans le cas des produits que nous avons étudiés interviennent en outre les spins de ^{14}N et ceux des halogènes.

III-1) Calcul dans le cas du réseau rigide

Pour calculer les seconds moments inter ioniques, nous avons utilisé les paramètres cristallins et les structures déterminées à température ambiante aussi bien pour Br^- et I^- que pour Cl^-.

Le calcul de S'_{1CH_3} nécessite, en outre, le choix d'une conformation bien définie du cation. A partir de la symétrie du site dans le cristal et des résultats de l'étude infrarouge des solides, BOTTGER (3) conclut à une symétrie D_{2d} pour le cation. Parmi les configurations qui restent possibles, nous avons alors choisi celle décrite par G.W. SMITH (39) dans le cas de $Si(CH_3)_4$: les

Tableau III-1

	Palier basse température		Palier intermédiaire ou point d'inflexion		Palier haute température	
	δH_1 g	S_{G2}	ΔH_G	S_{G2}	ΔH_G	S_{G2}
$N(CH_3)_4Cl$	19,2 ± 0,5	33,1 ± 1,5	8,3 ± 0,2	12,1 ± 0,8	3,05 ± 0,05	1,53 ± 0,05
$N(CH_3)_4Br$	19 ± 0,5	32,0 ± 1,5	8,2 ± 0,2	11,9 ± 0,8	2,9 ± 0,05	1,42 ± 0,05
$N(CH_3)_4I$	18,2 ± 0,3	29,2 ± 1,5	7,8 ± 0,2	10,0 ± 0,7	2,7 ± 0,05	1,10 ± 0,05

groupes méthyles sont tels que chaque proton est au sommet d'un triangle équilatéral formé par trois protons appartenant à des groupes méthyles différents.

Enfin, nous avons utilisé les distances interatomiques C-H = 1,09 Å, C-N = 1,50 Å. Cette dernière valeur a été déterminée par G.A. JEFFREY et coll (40) sur l'hydrate de $N(CH_3)_4$ F ; elle est égale aux valeurs moyennes déterminées par VEGARD (2). Cependant, la distance NC déterminée par RX par Mc CULLOUGH (5) dans le cas de $N(CH_3)_4$ ClO_4 est de 1,47 Å, identique à celle déterminée par LIDE et MANN (41) à partir du spectre micro onde dans le cas de $N(CH_3)_3$.

Dans le cas du réseau rigide, les contributions au second moment dues aux couplages avec les spins différents du proton sont négligeables ($S'_{1NH} = 0,02\ G^2$, $S_{2H...X} \simeq 0,04\ G^2$) ; aussi, ne les faisons-nous pas figurer dans le tableau III-2 où sont rassemblés les résultats du calcul.

Valeurs en G^2	S_{1CH_3}	S'_{1CH_3}	S_2	S_2 corrigé	S rigide
$N(CH_3)_4Cl$	22,5	4,66	7,37	7,60	34,8 ± 1
$N(CH_3)_4$ Br	22,5	4,66	6,15	6,4	33,6 ± 1
$N(CH_3)_4$ I	22,5	4,66	4,42	4,6	31,8 ± 1

Tableau III-2

Pour pouvoir comparer ces valeurs calculées aux valeurs observées à basse température, il est nécessaire de tenir compte de la contraction thermique du réseau. Il n'existe pas encore d'étude cristallographique à basse température, aussi, en première approximation, avons-nous utilisé le coefficient de dilatation de NH_4Br dans sa phase quadratique (16). Ceci conduit à une correction de l'ordre de 4 % de la contribution interionique d'où les valeurs définitives données dans le tableau III-2.

BLEARS, DANYLUCK et BOCK (45) ont calculé dans le cas de NMe_4Br un second moment rigide :

$$S_{rig} = 22,4 + 1,0 + 1,0 = 24,4\ G^2$$

Cette valeur est largement inférieure à la valeur réelle, les contributions S'_1 et S_2 étant très largement sous estimées.

En effet, les valeurs des seconds moments observées dans le cas de composés voisins polyméthylés (44) et, en particulier, la triméthylamine (45), sont comprises entre 28 et 34 G^2. Il en est de même pour les valeurs calculées par différents auteurs (39, 44, 46).

III-2) Calcul dans le cas de la réorientation rapide des groupes méthyles

Lorsque le mouvement de réorientation des groupes CH_3 autour de leur axe ternaire est rapide, il est bien connu que la contribution S_{1CH_3} est réduite par un facteur quatre.

Un bon modèle pour réaliser les calculs de S'_{1CH_3} est de supposer que lorsque le mouvement est établi, tout se passe comme si les trois protons du groupe CH_3 étaient concentrés au centre du cercle sur lequel ils se réorientent.

Nous avons utilisé ce même modèle pour calculer la contribution S_2 en présence du mouvement, en effet, on ne connait pas jusqu'ici de façon satisfaisante d'évaluer le facteur de réduction de cette contribution en fonction du type du mouvement.

A partir des mêmes données cristallographiques que dans le cas précédent, nous avons calculé les valeurs rassemblées dans le tableau III-3.

Le calcul à partir de ces valeurs des facteurs de réduction $\rho = \frac{S_{réor}}{S_{rig}}$, montre que pour la contribution S_{1CH_3}, la valeur $\rho = 0,84$ est en bon accord avec la valeur calculée par YUKITOSHI $\rho = 0,86$ (48).

Dans le cas de la contribution S_2, ρ varie de 0,54 à 0,56 et 0,60 en passant du chlorure à l'iodure. Ce facteur de réduction est en bon accord avec celui déterminé expérimentalement dans le cas de la réorientation des groupes CH_3 du diméthyl sulfoxyde (49). Dans la littérature, on admet un facteur de réduction compris entre 0,25 et 0,70. SMITH (39) a discuté de la validité de ces valeurs et a utilisé une valeur moyenne $\rho = 0,42$ sensiblement plus faible que celle que nous avons calculée dans notre cas. L'utilisation de la valeur appliquée par SMITH conduirait à des valeurs de S_2 inférieures de 1 G^2 aux valeurs précédemment calculées.

Valeurs en G^2	S_1	S'_1	S_2	$S_{réor.\ CH_3}$
$N(CH_3)_4Cl$	5,6	3,9	4,0 ± 1 G^2	13,5 ± 1
$N(CH_3)_4$ Br	5,6	3,9	3,47 ± 1 G^2	13 ± 1
$N(CH_3)_4$ I	5,6	3,9	2,66 ± 1 G^2	1,226 ± 1

Tableau III-3

III-3) Calcul dans l'hypothèse de mouvements d'ensemble du cation

Il est logique d'envisager d'abord quelques mouvements simples du tétraèdre $N(CH_3)_4^+$ sur des positions indiscernables de celui-ci. Le second moment calculé dans l'hypothèse de réorientation, soit autour de l'axe binaire du tétraèdre, soit autour de l'un de ses axes ternaires, conduit à des valeurs de l'ordre de 3 à 4 G^2. Ces valeurs très largement supérieures aux valeurs observées à haute température, conduisent à envisager des mouvements plus importants du tétraèdre.

Dans le cas d'une réorientation quasi isotrope du cation, chaque groupe méthyle peut se réorienter simultanément autour de son propre axe ternaire et autour de l'un quelconque des éléments de symétrie du tétraèdre, le mouvement a alors une symétrie endosphérique.

Dans ces conditions, le calcul des contributions au second moment devient extrêmement simple, la contribution intra ionique (c'est-à-dire S_{1CH_3} + S'_{1CH_3}) devient nulle. Pour calculer la valeur de S_2, il est commode et correct (50)[3] de concentrer les protons au centre de gravité de l'ion. Dans ces conditions, on peut, avec une bonne approximation, supposer que l'on a un réseau cubique ($a/c \simeq 1{,}40$), d'où la valeur de S_2 (39) :

$$S_2 = 358{,}1 \times N \sum r_{jk}^{-6} \qquad \text{III-2}$$

N est le nombre de protons du cation, la somme des termes r_{jk}^{-6} sur les noeuds d'un réseau cubique simple est connue (51) et vaut $8{,}5\ c^{-6}$, c étant le paramètre de la maille cubique.

Enfin, dans ce cas où la valeur totale de second moment devient faible, on doit tenir compte des couplages dipolaires proton-halogène.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau n° III-4 ci-dessous :

Valeurs en G^2	S_{2H-H}	S_{2H-X}	$S_{réor.\ isotrope}$
$N(CH_3)_4$ Cl	1,50	0,006	1,51 ± 0,10
$N(CH_3)_4$ Br	1,30	0,038	1,34 ± 0,10
$N(CH_3)_4$ I	1,01	0,046	1,06 ± 0,10

Les mouvements que nous avons envisagés jusqu'ici se font sans modification de la symétrie du site cristallin. On peut cependant penser que de la même façon que dans les sels d'ammonium il peut exister à haute température un désordre des tétraèdres, ce désordre serait dû à un mouvement d'ordre quatre autour de l'axe $\bar{A}_4$ du cristal. Dans cette hypothèse, les groupes méthyles sont animés d'un mouvement autour de deux axes, l'axe ternaire des groupes méthyles et un axe d'ordre 4 faisant entre eux un angle $\psi = \frac{109°28'}{2}$. Dans ces conditions, la contribution S_{1CH_3} doit être multipliée par le facteur :

$$\rho = \frac{1}{16}(3\cos^2\psi - 1)^2 \qquad \text{III-3}$$

Dans ce cas particulier $\rho = 0$, d'où $S_{1CH_3} \simeq 0$.

Les contributions S'_{1CH_3} et S_2 ne sont pas calculables de façon précise, aussi nous contenterons-nous de calculer les valeurs minimales de ces contributions. On peut, en première approximation, les affecter d'un facteur de réduction unique ; la valeur minimale couramment acceptée est dans ce cas $\rho = 0,25$. Ce facteur appliqué au β^2 calculé lors du mouvement des groupes méthyles, conduit à des valeurs du second moment total :

	$N(CH_3)_4$ Cl	$N(CH_3)_4$ Br	$N(CH_3)_4$ I
$S_{dble\ réor\ A_3 + A_4}$	1,98 G^2	1,85 G^2	1,65 G^2

Ces valeurs sont les valeurs minimales, l'emploi d'une valeur moyenne de ρ conduirait à des valeurs très nettement supérieures à 2 G^2.

Il est évident que si l'on superpose à ce mouvement autour d'un axe A_4 les mouvements autour des quatre axes ternaires du tétraèdre, le modèle de réorientation isotrope représente bien le mouvement ; les valeurs des seconds moments calculées sont donc identiques à celles déjà calculées dans le cas de la réorientation isotrope.

V - INTERPRETATION DE LA VARIATION DES SECONDS MOMENTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'obtention aux basses températures d'une raie de structure bien résolue et caractéristique prouve l'existence de groupes méthyles rigides. La forme de la raie est en accord avec la fonction de forme théorique, la larguer de raie δH_1 croît de l'iodure au bromure et au chlorure lorsque β^2 croît.

Enfin, les valeurs des seconds moments calculés dans l'hypothèse d'un réseau rigide peuvent être comparées aux valeurs expérimentales qui sont toutefois légèrement inférieures aux valeurs théoriques.

Deux types de causes peuvent conduire à un tel résultat. Les valeurs expérimentales peuvent être sous évaluées, soit du fait d'une légère saturation des ailes, bien qu'un tel phénomène nous semble peu probable après irradiation des échantillons, soit du fait d'une sous évaluation de la contribution due aux ailes lors de l'intégration des spectres.

D'autre part, on peut envisager l'existence d'un mouvement résiduel. Cependant, alors que l'étude des sels d'ammonium a montré que la libration de l'ion affectait fortement les seconds moments, même aux plus basses températures (52), ceci n'est plus possible dans le cas des sels de tétraméthylammonium, le moment d'inertie du cation étant beaucoup plus important, la correction due à la libration de l'ion est négligeable (de l'ordre de 0,15 G^2). Le seul mouvement qui puisse affecter les valeurs expérimentales serait le mouvement des groupes CH_3 par effet tunnel, nous verrons par la suite qu'il n'y a pas de raisons sérieuses d'en tenir compte.

Aux températures croissantes, le palier s'infléchit et la structuration de la raie disparaît. La variation rapide de ΔH et S qui suit peut s'interpréter par la réorientation des groupes méthyles, les paramètres de la raie n'évoluant plus lorsque le mouvement est totalement établi à l'échelle de la R.M.N.

Sur ce palier intermédiaire, très bref, on peut comparer les valeurs expérimentales aux valeurs calculées dans le paragraphe précédent, dans l'hypothèse d'un mouvement rapide des CH_3. Ici encore, les valeurs expérimentales sont

sensiblement inférieures aux valeurs calculées, comme on peut le voir sur le tableau III-5. Cependant, l'incertitude sur S_2 ne permet pas de préciser si cette différence est significative.

Après ce palier intermédiaire, on observe une nouvelle variation rapide des paramètres, la comparaison des seconds moments calculés et expérimentaux aux hautes températures permet d'interpréter sans ambigüité le palier : il correspond à la réorientation quasi-isotrope du cation.

En effet, aucun des autres mouvements envisagés ne conduit à des valeurs du second moment compatibles avec les valeurs expérimentales.

Rappelons ici que BLEARS, DANYLUK et BOCK (43) ont étudié le bromure $N(CH_3)_4$ Br, nos résultats expérimentaux sont en accord avec les leurs à haute température, par contre, ils diffèrent nettement aux basses températures. En effet, ces auteurs n'observent pas de raie structurée correspondant au réseau rigide mais un palier correspondant à la réorientation rapide des groupes méthyles, jusqu'à la plus basse température d'étude 125 K. D'autre part, les valeurs des seconds moments théoriques calculées semblent entachées de grosses approximations.

Nous n'avons pu mettre en évidence de cause certaine du désaccord expérimental.

VI - INTERPRETATION DES VARIATIONS DE LA LARGEUR DE RAIE - CALCUL DES BARRIERES DE POTENTIEL

L'apparition d'un mouvement à l'échelle des temps de la R.M.N. se manifeste par une diminution continue de la largeur de la raie de résonance. La fréquence de corrélation du mouvement ν_c est reliée à la largeur de raie ΔH à une température donnée par la relation de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND.

$$\nu_c = \gamma/2 \quad \Delta H \left[\operatorname{tg} \pi/2 \left[\frac{(\Delta H)^2 - V^2}{U^2 - V^2} \right] \right]^{-1} \qquad \text{III-4}$$

Formule dans laquelle U et V sont les largeurs de raie avant et après l'établissement du mouvement, ΔH la largeur de la raie de résonance à la température T.

La variation de la fréquence de corrélation du mouvement ν_c dans le domaine de température où le mouvement affecte la raie de résonance, suffit à évaluer l'énergie d'activation du mouvement.

Dans le cas des halogénures étudiés, la courbe de variation $\Delta H = f(T)$ doit être interprétée, comme l'a prouvé l'étude des seconds moments, par l'apparition du mouvement des groupes CH_3 aux basses températures, auquel se superpose

Tableau III-5

Valeurs en G^2	Réseau rigide		Réorientation des CH_3		Réorientation isotrope	
	Expérimental	calculé	Expérimental	calculé	Expérimental	calculé
$N(CH_3)_4Cl$	33,1 ± 1,5	34,8 ± 1	12,1 ± 0,8	13,5 ± 1	1,53 ± 0,05	1,51±0,10
$N(CH_3)_4Br$	32,0 ± 1,5	33,6 ± 1	11,9 ± 0,8	13 ±1	1,43 ± 0,05	1,34±0,10
$N(CH_3)_4$ I	29,5 ± 1,5	31,8 ± 1	10,0 ± 0,7	12,2 ± 1	1,10 ± 0,05	1,06±0,10

Tableau III-6

	U, V, W en Gauss	Réorientation des méthyles		Réorientation du cation	
		E_a Kcal $mole^{-1}$	$\nu_o S^{-1}$	E_a Kcal $mole^{-1}$	$\nu_o S^{-1}$
$N(CH_3)_4Cl$	18,9-19,2 8,0-8,1 2,9-3,0	6,5 ± 0,6	$1,5.10^{12}$	12,4 ± 1,2	$3,2.10^{14}$
$N(CH_3)_4Br$	18,8-18,9 8,0-8,2 2,8-2,9	5,2 ± 0,5	2.10^{11}	11,0 ± 1,1	$1,3.10^{14}$
$N(CH_3)_4I$	18,2-18,4 7,7-7,9 2,7-2,8	3,4 ± 0,5	$5,2.10^{11}$	8,0 ± 0,8	$7,9.10^{12}$

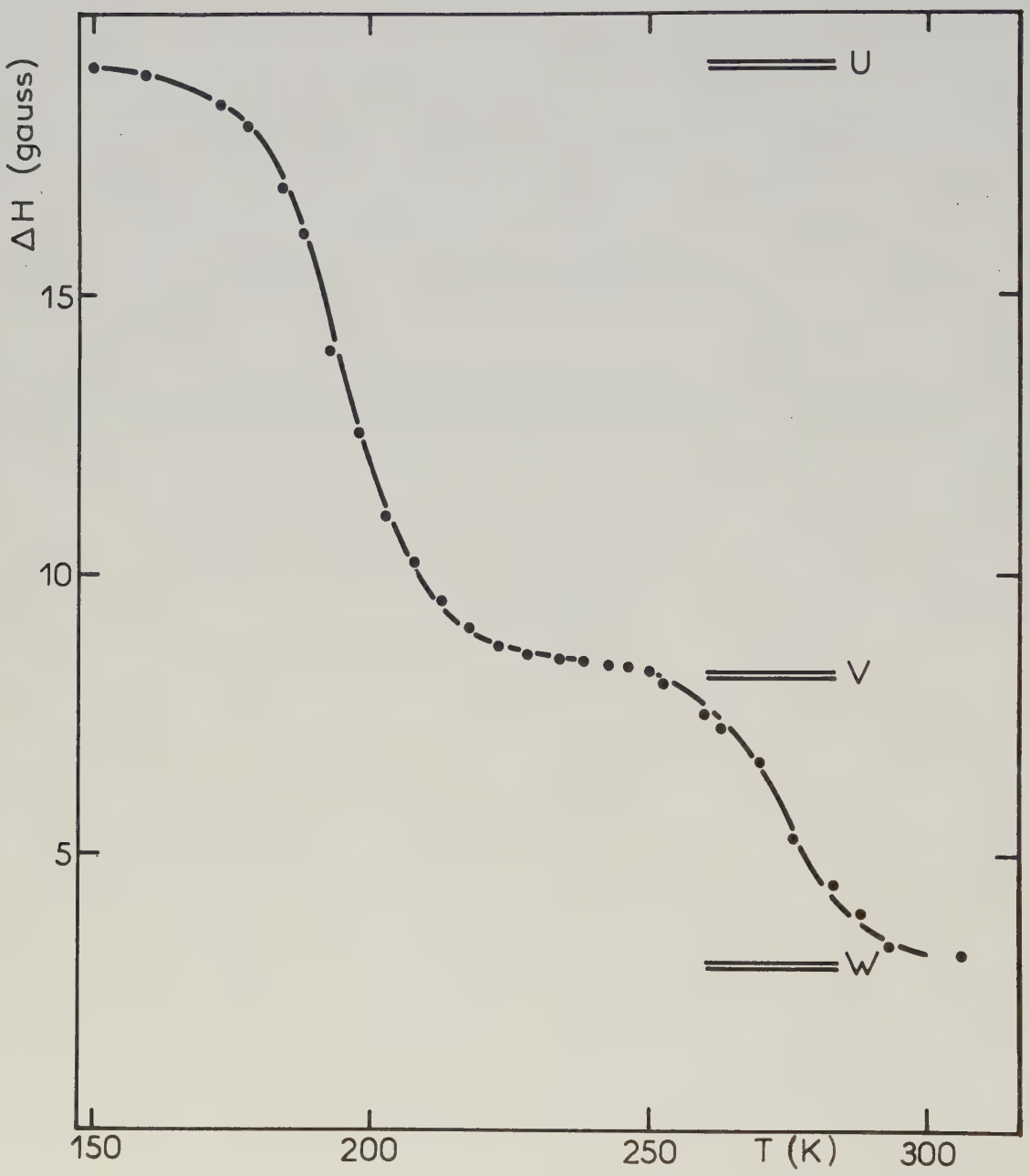


Figure III-3 : $N(CH_3)_4Cl$ comparaison des courbes de largeur de raie calculée et expérimentale :

• Points expérimentaux

— courbe calculée à partir de l'équation III - 4

le mouvement du cation lui-même lorsque la température croît.

Dans le cas de $N(CH_3)_4$ I, le second moment se produit à une fréquence suffisante pour affecter la raie alors que le mouvement des CH_3 n'est pas totalement établi. Ceci conduit à une courbe ne présentant pas de palier net, il est donc plus difficile de définir correctement les paramètres caractérisant chacun des deux mouvements. Toutefois, dans un cas semblable, G.W. SMITH (53) a pu paramétrer correctement la courbe expérimentale et caractériser les deux mouvements.

Malgré cette réserve, nous avons pu paramétrer chaque courbe $\Delta H = f(T)$ dans sa totalité, dans l'hypothèse de la superposition des deux mouvements décrits précédemment.

Pour chacun des halogénures, les courbes de variation de $\text{Log } \nu_c = f(T)$ peuvent être décrites de façon très satisfaisante par des droites traduisant la loi d'activation simple de chacun des deux mouvements envisagés :

$$\nu = \nu_o \exp - E_a/RT \qquad \text{III-5}$$

Pour chacun des trois halogénures, nous avons fait varier les paramètres U, V, W définis comme étant les largeurs de raie respectivement du réseau rigide, du palier correspondant à la réorientation rapide des méthyles et du palier correspondant à la réorientation quasi-isotrope.

L'incertitude expérimentale qui affecte ces paramètres provoque une variation importante des courbes $\text{Log } \nu_c = f(T)$. Dans chaque cas, nous avons fait varier ces paramètres de telle sorte que l'écart entre la courbe $\Delta H_{calc} = f(T)$ calculée à partir de la droite moyenne définie par $\text{Log } \nu_c = f(T)$ et la courbe expérimentale soit minimum ; un certain domaine étroit de variation des paramètres permet de rendre cet écart inférieur aux erreurs expérimentales. Les valeurs des énergies d'activation ainsi déterminées sont les valeurs moyennes correspondant à ces domaines.

La figure III-3 présente la courbe de variation de la largeur de raie en fonction de la température dans le cas de $N(CH_3)_4$ Cl, on y a superposé une courbe calculée ; on remarque le bon accord de ces courbes tant dans le domaine correspondant à l'apparition de la réorientation des groupes méthyles que dans celui correspondant à la réorientation du cation.

Les figures III-4 et III-5 représentent les variations de $\text{Log } \nu_c = f(T)$ pour chacun des deux mouvements envisagés.

Les jeux des meilleurs paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau III-6, à ce meilleur accord valeurs expérimentales - valeurs calculées, correspondent les valeurs des énergies d'activation et de ν_o rassemblées dans le même tableau.

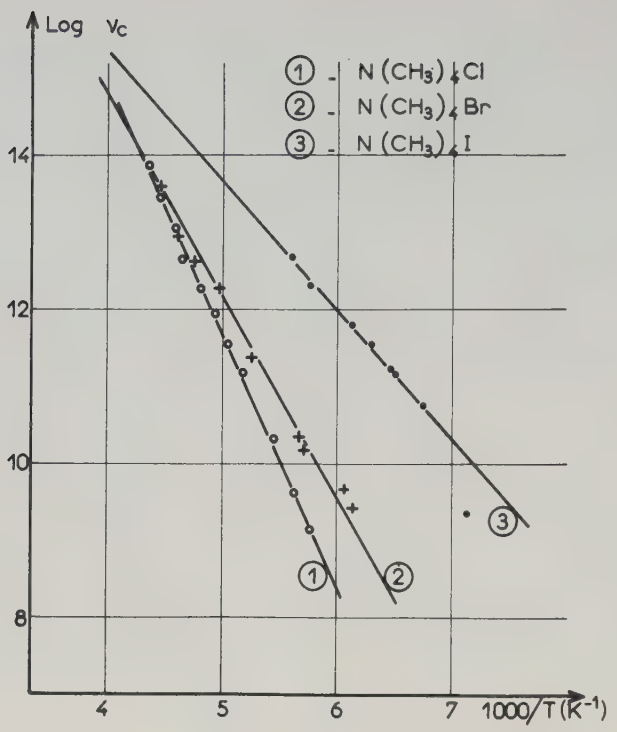


Figure III-4 : Variation de la fréquence du mouvement de réorientation des groupes méthyles en fonction de la température.

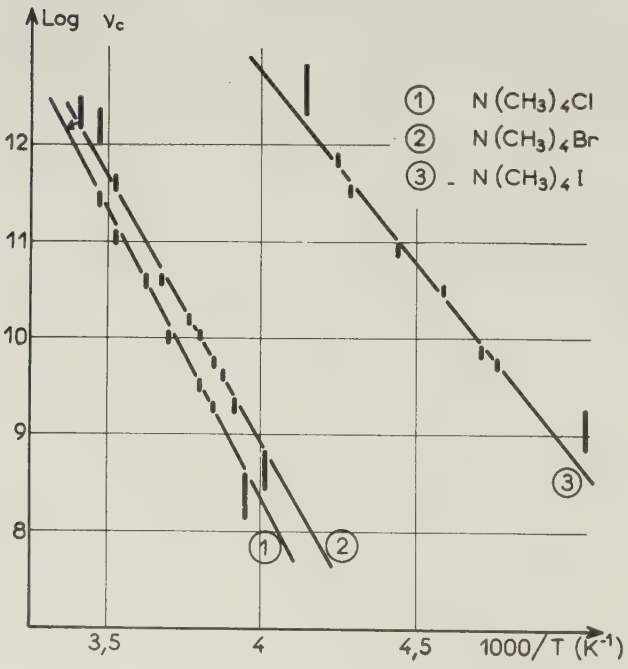


Figure III-5 : Variation de la fréquence du mouvement de réorientation quasi-isotrope du cation en fonction de la température.

On remarque d'abord une diminution continue des énergies E_a expérimentales donc des barrières lorsqu'on passe du chlorure au bromure et à l'iodure, aussi bien pour le mouvement de réorientation des groupes méthyles que dans le cas du mouvement de réorientation du cation.

On note également que les courbes Log $\nu_c = f(T)$ dans le cas de la réorientation des groupes méthyles représentées sur la figure III-4 se paramètrent bien par une droite. Il n'y a donc pas lieu de faire intervenir l'effet tunnel du mouvement de ces groupes.

VII - CONFRONTATION DE NOS RESULTATS AVEC CEUX DE LA LITTERATURE

BLEARS, DANYLUK et BOCK (43) ont publié avant nous une étude de $N(CH_3)_4$ Br. Dans le paragraphe IV, nous avons dit notre désaccord, tant en ce qui concerne les résultats expérimentaux de large bande qu'en ce qui concerne les calculs de seconds moments et l'interprétation de ces valeurs. Ces auteurs ont, en outre, suivi la variation du temps de relaxation spin-réseau T_1 de 170 à 400 K. Ils observent une courbe à minimum classique, qu'ils interprètent comme étant due à la relaxation par le mouvement de réorientation des groupes CH_3. L'énergie d'activation qu'ils obtiennent à partir de la variation de T_1 est $(E_a)_{CH_3} = 5,3$ Kcal mole^{-1}, valeur en excellent accord avec celle que nous avons déterminée dans le paragraphe précédent $E_{a\ CH_3} = 5,2$ Kcal mole^{-1}. Ceci montre un accord satisfaisant entre nos mesures de large bande et leurs mesures de T_1. Ceci montre, par la même occasion, la non cohérence entre les résultats large bande et T_1 de ces auteurs. En effet, à partir de T_1, ils proposent pour les groupes méthyles la loi de variation du temps de corrélation du mouvement $\tau_c = 1/2\pi\nu_c$:

$$\tau_c = 1,0.10^{-14} \exp (5,3.10^3/RT)$$

Ceci conduit à une fréquence du mouvement $\nu_c \simeq 10^3$ Hz pour T = 120 K. cette valeur est nettement inférieure à $\nu = 8.10^4$ Hz, fréquence à laquelle le mouvement commence à se manifester par une diminution de la largeur de raie correspondant au réseau rigide. Ces auteurs auraient donc dû observer le palier correspondant au réseau rigide dès 120 à 140 K.

Récemment, S.B.W. ROEDER et D.C. DOUGLAS (54) ont, dans le cas de l'iodure de tétraméthylammonium, mesuré en fonction de la température, la variation de $T_{1\rho}$, temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant. La publication de ces résultats étant postérieure de quelques mois à celle de notre

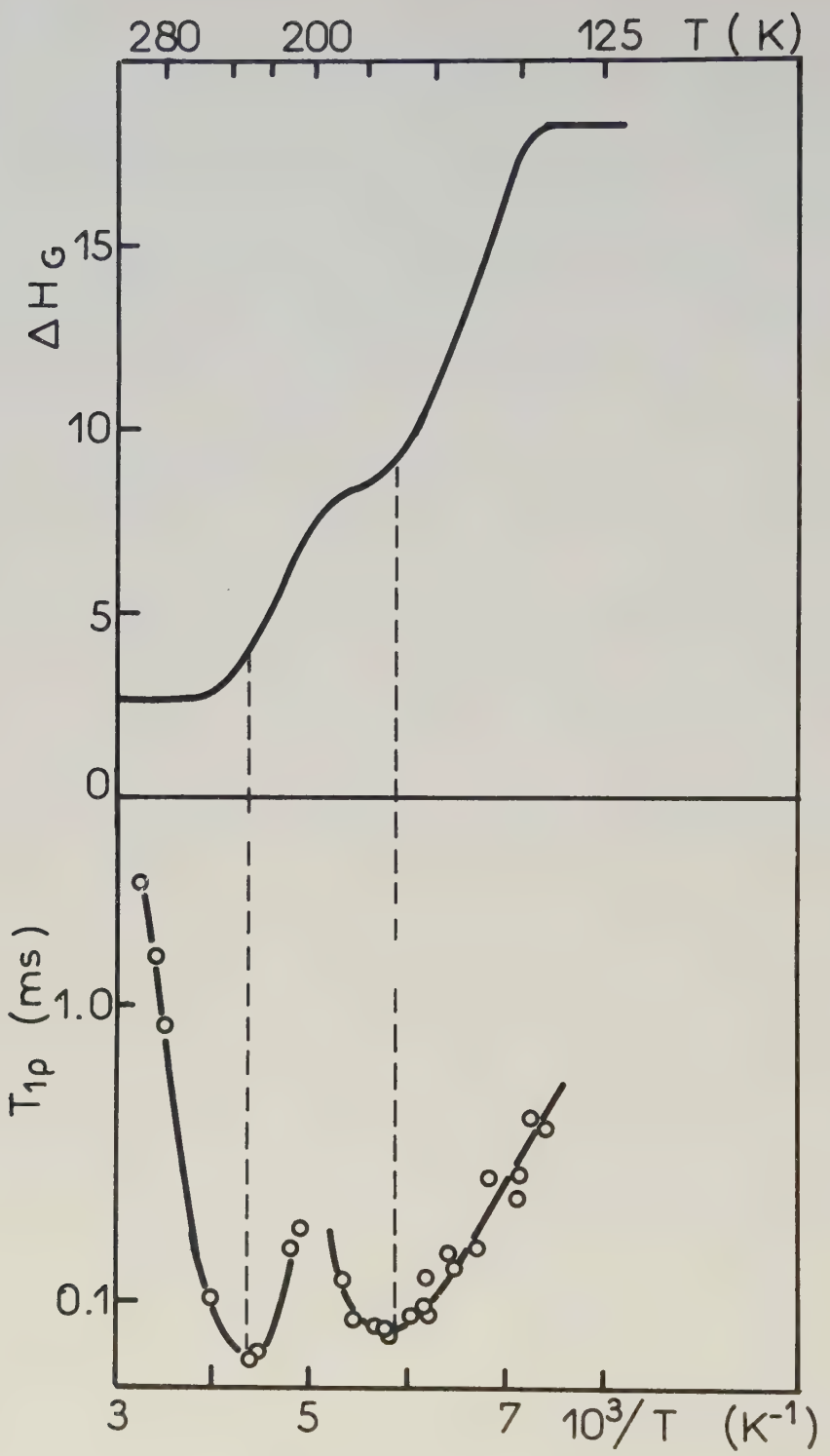


Figure III-6 : $N(CH_3)_4I$, comparaison de nos résultats obtenus par large bande et de ceux de S.B.W. ROEDER et D.C. DOUGLAS concernant $T_{1\rho}$.

étude par R.M.N. large bande (47), ces auteurs ne possédaient aucun renseignement quant à la dynamique des protons de $N(CH_3)_4$ I ; ils n'ont donc pu donner aucune interprétation de leurs résultats.

Au contraire, à la lumière de l'interprétation que nous venons de développer dans ce chapitre, la confrontation des divers résultats obtenus par large bande et $T_{1\rho}$ représentés sur la figure III-6, nous conduit à proposer une interprétation des mesures de $T_{1\rho}$.

Aux basses températures $T_{1\rho}$ décroît pour atteindre un minimum à T = 174 K, température voisine de celle du point milieu du rétrécissement de la raie concernant la réorientation des groupes méthyles. La valeur de $T_{1\rho}$ au minimum, calculée dans l'hypothèse où un tel mouvement est efficace pour la relaxation, conduit à $(T_{1\rho})_{mini}$ = 0,016 ms, valeur beaucoup plus faible que celle observée $(T_{1\rho})_{mini}$ = 0,078 ms. Toutefois, les mesures ayant été réalisées avec un champ radiofréquence H_1 = 2 G inférieur au champ local, le champ réel dans lequel les spins relaxent n'est pas le champ appliqué, mais plutôt $\overline{H} = (H^2_1 + H^2_{local})^{1/2} \simeq 4$ G. La valeur calculée est alors $(T_{1\rho})_{mini.}$ = 0,03 ms. A partir de la partie de la courbe Log $T_{1\rho}$ = f(1/T), sur la branche basse température du minimum, nous avons calculé l'énergie d'activation du mouvement $(E_a)T_{1\rho}$ = 2,7 Kcal $mole^{-1}$, valeur tout à fait comparable à celle déterminée au paragraphe précédent par large bande $(E_a)_{WL}$ = 3,4 ± 0,5 Kcal $mole^{-1}$.

Aux températures croissantes, un nouveau mouvement est décelé par la variation de $T_{1\rho}$ et se traduit par un nouveau minimum à la température de 223 K. Encore une fois, cette température est voisine de celle du point milieu de la transition large bande comme on peut le voir sur la figure III-6. Nous interprétons donc la partie de la courbe de $T_{1\rho}$ correspondant aux hautes températures, comme étant due à l'apparition du mouvement de réorientation quasi isotrope du cation. La valeur du minimum calculée dans cette hypothèse, $T_{1\rho}$ = 0,03 ms, est comparable à la valeur observée $T_{1\rho}$ = 0,06 ms. La pente de la branche haute température de la courbe Log $T_{1\rho} = f(\frac{1}{T})$ permet de calculer une énergie d'activation pour le mouvement $(E_a)_{T_{1\rho}}$ = 8,2 Kcal $mole^{-1}$ en excellent accord avec la valeur déterminée précédemment à partir de nos mesures $(E_a)_{WL}$ = 8,0 Kcal $mole^{-1}$.

A.A.V. GIBSON et E.R. ANDREW ont, d'autre part, repris par des mesures de large bande et de temps de relaxation, l'étude de $N(CH_3)_4$ Cl. Les valeurs que ces auteurs nous ont communiquées sont comparables à celles que nous avions nous-mêmes publiées antérieurement. L'étude des temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ permet toutefois de montrer la différence de comportement entre la phase anhydre et la phase hydratée.

Dans le tableau III-7, nous avons rassemblé les résultats acquis par R.M.N. actuellement connus pour les trois halogénures.

Tableau III-7

en Kcal mole^{-1}	Barrière d'empêchement à la réorientation des CH_3		Barrière d'empêchement à la réorientation du cation	
	nos résultats		nos résultats	
$N(CH_3)_4$ Cl	6,5 ± 0,6	5,48 (a) 6,95 (b) (4)	12,4 ± 2	9,34 (a) 14,9 (b) (4)
$N(CH_3)_4$ Br	5,2 ± 0,5	5,3 (1)	11,0 ± 1,1	
$N(CH_3)_4$ I	3,4 ± 0,5	2,7 (3)	8,0 ± 0,8	8,2 (3)

a = phase II anhydre ; b = phase II' hydratée

(1) : mesure de T_1 par D.J. BLEARS, S.S. DANYLUK et E. BOCK, J. Phys. Chem, 72,2269,1968.

(2) : large bande par J. DUFOURCQ et B. LEMANCEAU, J. Chim. Phys.,67, 9,(1970).

(3) : mesure de $T_{1\rho}$ par S.B.W. ROEDER et D.C. DOUGLAS, J. Chem. Phys., 52, 5525 (1970).

(4) : mesures de T_1 et $T_{1\rho}$ par A.A.V. GIBSON, Thèse Nottingham 1971.

Enfin, depuis la publication de nos résultats, J. TSAU et D.F.R. GILSON (55) ont publié une étude par large bande des sels de méthylammonium, NH_3CH_3X, avec X = Cl^-, Br^-, I^-. Ces auteurs montrent qu'à 77 K, dans le cas de NH_3CH_3Cl, on observe le spectre correspondant au réseau rigide. Au contraire, dans le cas des Br^- et I^-, la réorientation rapide à la fois du groupe NH_3 et du groupe CH_3 persiste jusqu'à 77 K. La barrière de réorientation du groupe CH_3 déterminée dans le cas du chlorure $V_{o_{CH_3}}$ = 4,8 Kcal mole^{-1} est du même ordre de grandeur que celle que nous avons obtenue, cette barrière semble décroître, dans ce cas également, du chlorure au bromure et à l'iodure.

L'énergie d'activation correspondant à la réorientation des groupes méthyles peut être comparée aux valeurs obtenues dans la littérature. En particulier, on peut comparer nos valeurs à celles déterminées par G.W. SMITH (39) dans le cas des composés tétraméthylés de la quatrième colonne du tableau périodique.

Les valeurs obtenues par R.M.N. par cet auteur sont portées sur la figure III-7, ainsi que celles déterminées par des mesures de chaleur spécifique. Cet auteur trace pour Log $V_{o_{CH_3}}$ en fonction de $R_{CH_3 \ldots CH_3}$ une droite. On peut également tracer la même droite en fonction de r_{A-CH_3}, A représente l'atome tétracoordonné central, puisque les ions ou molécules sont des tétraèdres réguliers

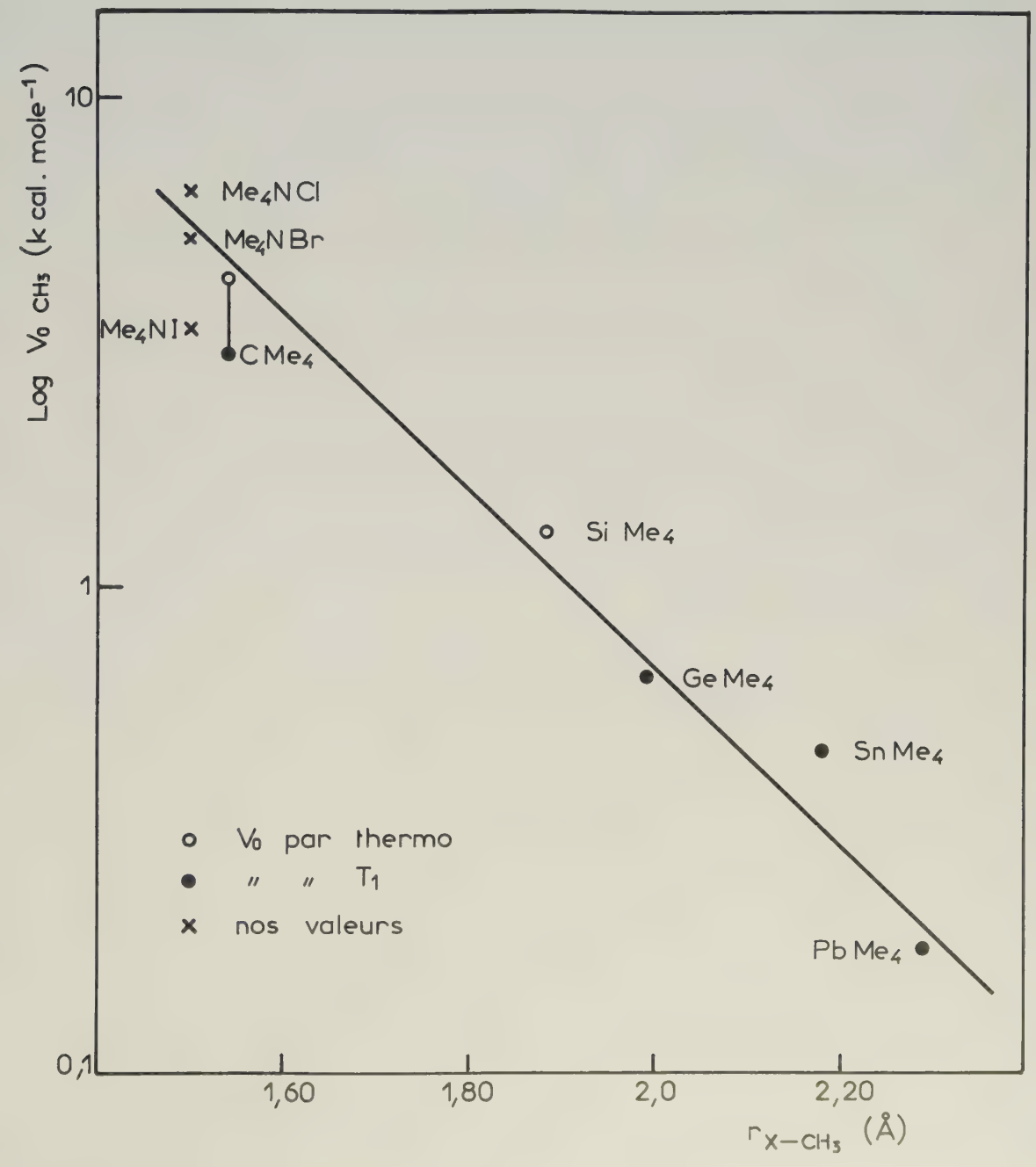


Figure III-7 : Interprétation des barrières à la réorientation des groupes méthyles

Deux faits peuvent être notés, d'une part les énergies d'activation correspondant aux sels $N(CH_3)_4X$ sont de l'ordre de grandeur de celles que l'on pouvait attendre pour une longueur de liaison $N-CH_3 \simeq 1{,}50$ Å. D'autre part, la barrière $V_{o_{CH_3}}$ croît de façon significative lorsqu'on passe de l'iodure au bromure et au chlorure. La barrière observée est donc la somme de contribution intra et intermoléculaires. La diminution de la contribution interionique du chlorure à l'iodure est en accord avec la diminution probable des interactions cation-halogène, et cation-cation dans le même sens.

L'ordre de grandeur de la barrière intramoléculaire pourrait être atteint dans le cas de sels AB_4X où X^- serait un gros ion, par exemple $SbCl_6^-$.

Ceci montre, par la même occasion, qu'il est illusoire de vouloir interpréter quantitativement les valeurs $V_{o_{CH_3}}$ obtenues à l'état solide, comme étant caractéristiques des forces intramoléculaires. Toutefois, dans une série de composés isomorphes et dont les molécules sont de même symétrie, on peut penser que la contribution intermoléculaire est presque constante ; la variation de V_o observée traduirait alors celle de la contribution $V_{o\ intra}$.

Au contraire, les énergies d'activation concernant la réorientation quasi isotrope des cations sont des grandeurs purement intermoléculaires. Elles mettent en jeu les variations d'énergie potentielle en un site donné d'un réseau cristallin. Ces grandeurs sont donc comparables d'un terme à l'autre d'une série de sels de structures voisines, aussi développerons-nous dans le chapitre suivant l'interprétation de ces énergies d'activation en comparant nos résultats à ceux obtenus sur des séries de sels semblables.

Chapitre IV

MISE AU POINT SUR LA DYNAMIQUE DES IONS TETRAEDRIQUES SYNTHESE DES RESULTATS SPECTROSCOPIQUES ET STRUCTURAUX

I - INTRODUCTION

Nous traiterons de la dynamique d'ions tétraédriques se réorientant par sauts au-dessus de barrières de potentiels V_o très supérieures à l'énergie thermique kT. Dans tous les cas, le modèle de FRENKEL est donc applicable, l'ion étant excité au-dessus de la barrière pendant un temps très court, il oscille la majorité du temps au fond du puits.

Nous rassemblerons dans la discussion les résultats concernant les séries de sels AB_4X dont les structures cristallines sont soit cubiques simples, soit quadratiques, où AB_4 est un tétraèdre soit cationique soit anionique. L'écart au réseau cubique restant faible, il s'agit alors des structures de type PH_4I. On possède actuellement des données expérimentales suffisantes obtenues tant par cristallographie que par R.M.N. et spectroscopie de vibration (I.R.) et diffusion inélastique des neutrons (D.N.) sur les séries de sels suivants :

NH_4X, PH_4X, $N(CH_3)_4X$ $\quad X^- = Cl^-, Br^-, I^-$

et BH_4M, BF_4M $\quad M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$

Dans le cas de sels d'ammonium, nous discuterons à la fois des phases ordonnées et des phases désordonnées cubiques simples. Ces séries constituent un ensemble homogène de sels cristallographiquement peu différents dans lesquels la dynamique de l'ion tétraédrique joue un rôle primordial.

Nous préciserons d'abord les propriétés particulières du tétraèdre, puis nous reprendrons l'interprétation des résultats R.M.N. obtenus tant par large bande que par l'étude du temps de relaxation spin-réseau afin de préciser la nature exacte des mouvements mis en évidence. Nous discuterons ensuite de l'effet des transitions ordre-désordre sur le temps de relaxation spin-réseau T_1.

Enfin, nous montrerons que les diverses techniques utilisées pour aborder le problème de la dynamique de ces ions fournissent des résultats complémentaires qui permettent de préciser les limites et les faiblesses des modèles théoriques proposés, d'abord en ce qui concerne la relation entre des fréquences de libration et les barrières de réorientation, puis en ce qui concerne la nature des forces conduisant à ces mêmes barrières.

II - POSSIBILITES DE MOUVEMENT DES TETRAEDRES

Un tétraèdre orthocentrique possède la symétrie T_d, c'est-à-dire, en particulier, les systèmes d'axes de symétrie suivants :

- trois axes binaires orthogonaux passant chacun par les milieux des arêtes opposées,
- quatre axes ternaires faisant entre eux des angles de 109°28' et passant par chacun des sommets du tétraèdre.

Lorsqu'un tel polyèdre fait partie d'un réseau cristallin, la symétrie du site cristallin varie avec celle du réseau.

Si la symétrie du site occupé par le tétraèdre est inférieure à la symétrie T_d, le tétraèdre occupe une orientation unique bien définie et le réseau est ordonné. Au cours du mouvement, les seuls axes permis sont les axes du tétraèdre déjà décrits, correspondant à des réorientations sur des positions indiscernables.

Si, au contraire, la symétrie du site occupé est supérieure à la symétrie T_d du tétraèdre, celui-ci pourra se réorienter autour de ses propres axes A_2 et A_3 sur des sites indiscernables, et autour des axes de symétrie supplémentaires du site conduisant à des orientations discernables différentes. C'est le cas des structures cubiques désordonnées des sels d'ammonium.

On peut penser qu'en général les barrières mises en jeu au cours de ces divers mouvements n'ont aucune raison d'être identiques, qu'il s'agisse des barrières A_2 ou A_3 dans le cas du réseau ordonné ou des barrières A_2, A_3, A_i dans le cas d'un réseau désordonné. En outre, dans le cas des phases ordonnées quadratiques, on peut penser qu'il existe deux barrières différentes suivant que le mouvement se fait parallèlement à l'axe cristallographique de plus grande symétrie (A_2 ou $\bar{A}_4$) ou perpendiculairement à celui-ci.

Pour comparer les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge, Raman et par diffusion inélastique des neutrons aux résultats R.M.N., il faut d'abord préciser quels sont les mouvements étudiés.

Dans le cas des sels qui nous intéressent, le mouvement par rapport aux axes $\bar{A}_4$ du tétraèdre est particularisé : dans les phases ordonnées, cet axe est confondu avec un axe A_2 ou $\bar{A}_4$ du cristal, la barrière empêchant le mouvement par rapport à cet axe compte donc deux puits de potentiel correspondant à l'orientation stable du tétraèdre. Lors de la transition ordre-désordre, le mouvement se modifie, l'axe binaire se transformant en axe A_4. Deux nouveaux puits

de potentiel apparaissent et conduisent donc à l'existence de quatre puits identiques permettant le désordre sur deux orientations discernables du tétraèdre.

Par infra-rouge ou Raman, de part les conditions de symétrie, on peut différencier les fréquences de libration correspondant aux mouvements A_3 et A_2 ou A_4 ; au contraire, par R.M.N., seule une analyse poussée des résultats peut dans des cas favorables nous permettre de préciser les paramètres conditionnant chacun des mouvements. Le problème consiste alors à préciser lequel des trois cas suivants correspond à ces structures :

$$V_{o_{A_2}} < V_{o_{A_3}} \qquad V_{o_{A_2}} > V_{o_{A_3}} \quad \text{ou enfin} \quad V_{o_{A_2}} \neq V_{o_{A_3}} \qquad \text{IV-1}$$

III - INTERPRETATION DES RESULTATS DE R.M.N. LARGE BANDE

Dans le cas de tous les sels considérés, on observe en une seule étape le passage rapide du spectre correspondant au réseau rigide à un spectre fin uniquement interprétable en terme de réorientation quasi isotrope ; c'est-à-dire que la contribution intraionique au second moment s'annule (35, 56, 57). Toutefois, les auteurs ne précisent pas la nature du mouvement permettant de remplir cette condition. Envisageons l'effet des mouvements décrits précédemment sur les seconds moments.

III-1) Cas de la réorientation A_2

Lorsqu'on cherche l'effet des trois axes A_2 sur le second moment intraionique S_1, il est intéressant de remarquer que, lors du mouvement, chacune des arêtes du tétraèdre est affectée de la même façon. Il suffit donc de chercher quel est le facteur de réduction de la contribution au second moment d'une seule arête.

Soit une arête jk, cf. figure IV-1, elle subit :

- une rotation de 180° par rapport à l'axe 2_2 qui fait correspondre à l'arête jk l'arête opposée du tétraèdre "lm". Ce mouvement se fait autour d'un axe dont l'angle avec jk est $\gamma_2 = \pi/4$ et il en résulte une réduction du second moment par un facteur $\rho = 0{,}25$ (42).
- une rotation de 180° par rapport à son axe médiateur 2_1. Un tel mouvement ne réduit pas le second moment puisque $\gamma_1 = \pi/2$ (42).

- enfin, une rotation de 180° par rapport à l'axe 2_3. Ce mouvement renvoie l'arête de lm en kj, il n'y correspond donc pas de nouvelle réduction du second moment puisque ce mouvement peut se décomposer en une composition des deux mouvements précédents.

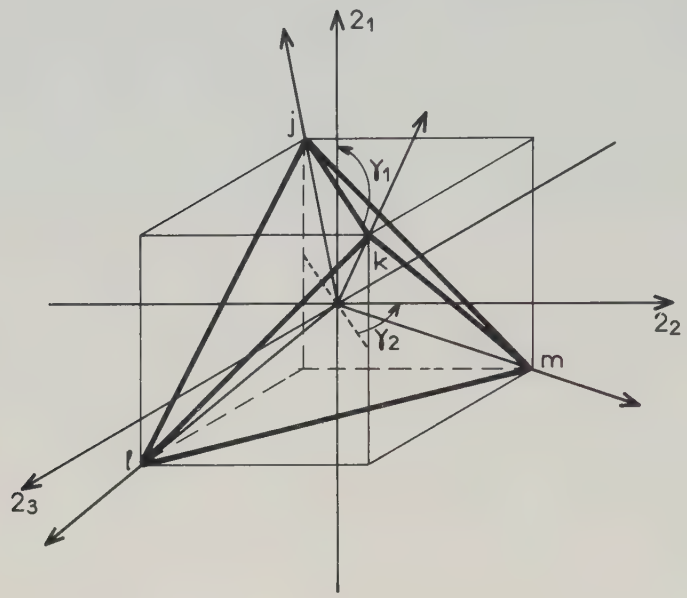


Figure IV-1 : Axes de réorientations possibles pour un tétraèdre régulier.

Il en résulte que, sous l'effet des réorientations par rapport aux trois axes A_2, le second moment de chacune des arêtes du tétraèdre sera réduit d'un facteur $\rho = 0,25$; il en est de même pour le second moment total intra-ionique. On aura donc :

$$(S_1)_{\text{réor } A_2} = 0,25\ S_{1\ \text{rigide}} \qquad \text{IV-2}$$

Ceci correspond, compte tenu des interactions inter ioniques dans le cas des NH_4X et BH_4Me, à des seconds moments supérieurs à $0,25\ S_1$, de l'ordre de 10 à 13 G^2, lorsque le mouvement A_2 est établi. Ces valeurs sont incompatibles avec les valeurs observées respectivement de 1 à 3 G^2 pour les NH_4X (35) et de 2,7 à 5 G^2 pour les BH_4Me (56).

III-2) Cas de la réorientation A_3

Dans ce cas, chaque arête se réoriente par rapport aux 4 axes A_3. Au cours du mouvement, elle passe sur l'une quelconque des 6 arêtes du tétraèdre, chacune de ces six orientations devenant également probable. Dans ce cas, chacune des arêtes décrit dans l'espace toutes les arêtes d'un polyèdre régulier, ici le tétraèdre, on a une réorientation endosphérique et donc $S_1 = 0$.

III-3) Interprétation des résultats large bande

En conclusion, il est évident que le mouvement de réorientation par rapport aux trois axes A_2 seuls, ne permet pas d'interpréter les courbes observées en large bande. La réorientation du tétraèdre par rapport aux axes A_3 est nécessaire pour rendre compte de la réorientation isotrope observée.

Il est toutefois évident que la superposition du mouvement par rapport aux axes A_3 à celui par rapport aux axes A_2 peut aussi conduire au même résultat quant à l'effet sur le spectre large bande.

Deux interprétations des résultats subsistent donc :

- soit $V_{o_{A_2}} > V_{o_{A_3}}$ auquel cas la courbe de variation de la largeur de raie est uniquement due au mouvement de réorientation du tétraèdre par rapport à ses axes ternaires,
- soit $V_{o_{A_2}} \leqslant V_{o_{A_3}}$, l'interprétation des résultats implique alors qu'il y ait superposition des deux mouvements, A_2 et A_3, le mouvement par rapport aux axes A_2 se manifestant le premier.

Afin de choisir parmi ces deux possibilités, il est intéressant de rappeler que NAKAJIMA (58) a proposé un modèle de potentiel pour les sels d'ammonium de structure cubique simple. Ce modèle conduit à la relation :

$$V_{o_{A_2}} = \frac{9}{16} V_{o_{A_3}} \qquad \text{IV-3}$$

Il en découle que le mouvement par rapport aux axes A_2 aurait une fréquence plus élevée et se manifesterait le premier par un rétrécissement de la raie. Le mouvement par rapport aux axes A_3 apparaissant avant que le premier mouvement soit totalement acquis, l'allure du rétrécissement de la raie en fonction de la température peut avoir la même allure que dans le cas d'un mouvement unique.

Enfin, nous verrons à la fin du chapitre que les barrières calculées à partir des données de R.M.N. aux plus basses températures sont en bon accord avec les barrières A_2 que l'on peut calculer à partir des fréquences de libration.

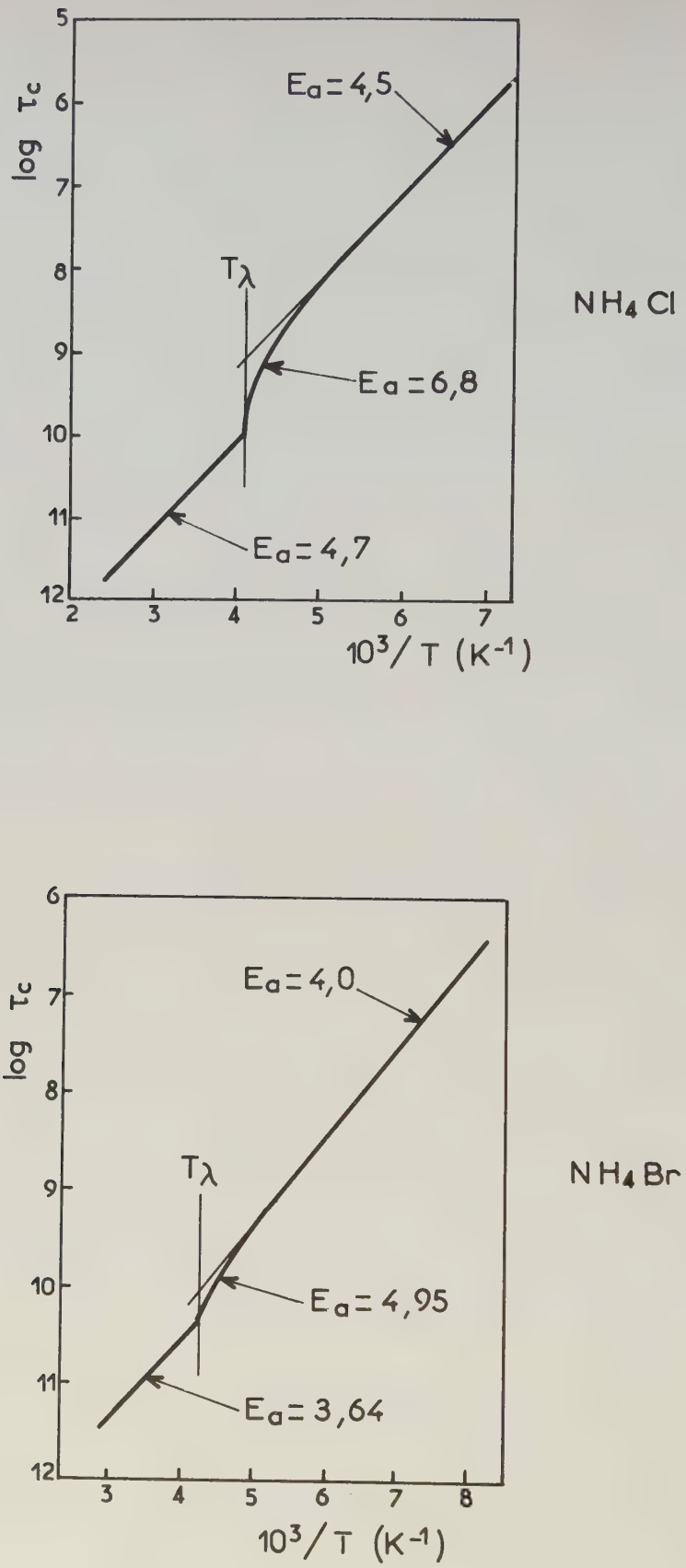


Figure IV-2 : Temps de corrélation du mouvement de réorientation de l'ion NH_4^+ d'après D.E. WOESSNER et B.S. SNOWDEN (59).

Ces deux raisons nous conduisent donc à considérer la superposition des deux mouvements comme la solution la plus satisfaisante. L'interprétation des temps de relaxation doit nous permettre de tester ces conclusions.

IV - INTERPRETATION DES TEMPS DE RELAXATION T_1

IV-1) Rappel des résultats antérieurs

Le temps de relaxation spin-réseau T_1 est sensible à l'apparition d'un mouvement quel qu'il soit, celui-ci est d'autant plus efficace que sa fréquence est plus proche de la fréquence de LARMOR ω_o. Dans l'hypothèse où un seul mouvement contribue à la relaxation et où la fréquence de ce mouvement s'accélère suivant une loi d'ARRHENIUS, la variation de T_1 en fonction de l'inverse de la température est celle prévue par BLOEMBERGEN PURCELL et POUND. Cette courbe présente un minimum lorsque la condition $\omega_o \tau_c \simeq 0,62$ est vérifiée et est symétrique par rapport à ce minimum.

Dans le cas des sels d'ammonium et des borohydrures, l'existence de la transition ordre-désordre de tétraèdres perturbe la variation de T_1 en fonction de la température. On observe, dans les phases ordonnées de ces sels, une variation de T_1 qui s'écarte nettement vers les hautes températures de la loi de variation de BPP due à la relaxation par un mouvement simple (59)(60). On observe le même effet dans le cas de NH_4Li bien que ce composé ne présente pas de transition ordre-désordre (61). Par contre, dans le cas de PH_4I (62) la courbe de T_1 est parfaitement paramétrable par une loi de BPP simple.

Comme l'ont montré WOESSNER et SNOWDEN (49) dans l'hypothèse d'une loi de relaxation par un mouvement unique, l'analyse des résultats expérimentaux concernant NH_4Cl et NH_4Br, conduit aux diagrammes de variation du temps de corrélation du mouvement (τ_c) représentée sur la figure IV-2. Au lieu d'obtenir pour τ_c une variation linéaire sur tout le domaine de température, on voit nettement qu'un nouveau phénomène se manifeste aux températures supérieures à celles du minimum de T_1.

Pour interpréter les écarts observés à la loi de BPP, plusieurs hypothèses ont été successivement envisagées et réfutées : variation des paramètres cristallins, existence d'un ordre dynamique à l'approche de la transition, existence d'une large distribution des temps de corrélation. WOESSNER et SNOWDEN (59) puis TRAPPENIERS (62), après une étude critique de ces possibilités pensent qu'une seule interprétation reste possible : les écarts observés sont dûs à la variation du paramètre d'ordre des tétraèdres à l'approche de la transition λ.

Cependant, le schéma de discussion que nous avons proposé conduit à une nouvelle possibilité. En effet, si $V_{o_{A_3}} \geqslant V_{o_{A_2}}$, on peut penser qu'aux températures croissantes, le mouvement par rapport aux axes A_3 se superpose au mouvement A_2 pour conduire à une loi de T_1 s'écartant de la loi de BPP.

IV-2) Interprétation de T_1 dans le cas de la superposition des deux mouvements A_2 et A_3

Envisageons donc l'hypothèse $V_{o_{A_2}} < V_{o_{A_3}}$, à basse température le temps de relaxation T_1 est régi par une loi liée aux grandeurs caractéristiques du mouvement par rapport aux axes A_2.

Lorsque la température croît, le second mouvement par rapport aux axes A_3, apparait avec une fréquence croissante et va donc avoir un effet sur T_1. Dans ce cas, on doit calculer le temps de relaxation dû à la superposition de deux mouvements ayant des lois d'activation différentes ; les deux mouvements sont indépendants car la durée des sauts est négligeable devant la durée d'attente dans le puits de potentiel ; on peut donc écrire en première approximation :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{réor } A_2} + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{réor } A_3} \qquad \text{IV-4}$$

On peut écrire dans le cas du mouvement par rapport aux axes binaires :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{réor } A_2} = K_2\left[\frac{\tau_2}{1 + \omega_o^2 \tau_2^2} + \frac{4\tau_2}{1 + 4\omega_o^2 \tau_2^2}\right] \qquad \text{IV-5}$$

où $K_2 \simeq \frac{3}{4} K_{\text{isotrope}}$ puisque le second moment modulé par le mouvement est dans ce cas de l'ordre de 3/4 du second moment rigide.

Le temps de corrélation τ_2 de la réorientation A_2, varie en fonction de la température suivant la loi :

$$\tau_2 = \tau_2^o \exp - \frac{(Ea)_2}{RT} \qquad \text{IV-6}$$

Le mouvement A_3 conduit à une réorientation isotrope, on peut donc écrire :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{réor } A_3} = K_3\left[\frac{\tau_3}{1 + \omega_o^2 \tau_3^2} + \frac{4\tau_3}{1 + 4\omega_o^2 \tau_3^2}\right] \qquad \text{IV-7}$$

$$\text{avec } \tau_3 = \tau^o{}_3 \exp - \frac{(Ea)_2}{RT}$$

Dans le cas des sels d'ammonium, on calcule :

$$K_3 = K_{isotrope} = \frac{9}{10} \frac{\gamma^4 h^2}{r^6} = 1{,}91.10^{10} \text{ CGS} \qquad \text{IV-9}$$

$r = 1{,}73.10^{-8}$ cm étant la distance interprotonique d'un tétraèdre.

Dans ces conditions, nous disposons de six paramètres pour ajuster les courbes expérimentales. Toutefois, les énergies d'activation Ea_2 et Ea_3 sont imposées par les pentes des courbes de Log $T_1 = f(1/T)$ lorsque respectivement $\omega\tau_i << 1$ et $\omega\tau_i >> 1$, i = 2,3. De plus, K_2 et K_3 sont calculables a priori, enfin les valeurs de τ_{o_i} doivent être de l'ordre de grandeur de $1/2\pi\nu_L$ où ν_L est la fréquence de libration correspondante. En utilisant les équations classiques, on attend pour τ_2^o et τ_3^o des valeurs comparables et de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-14}s.

Si, à partir de ces données, on calcule une courbe de T_1 due à la superposition des deux mouvements, on observe, en général, une courbe à deux minima correspondant à chacun des deux mouvements (63). Il est évident que de telles courbes ne rendent pas compte des courbes expérimentales. Toutefois, si on considère le diagramme Log $\tau_c = f(1/T)$ correspondant à l'existence de deux mouvements, on constate sur la figure IV-3 qu'une variation adéquate des $\tau_{o_i, j}$ conduit à rapprocher les températures des deux minima ; on peut alors obtenir des courbes de T_1 qui présentent en première approximation un seul minimum et qui sont en bon accord avec les courbes expérimentales, comme on peut le voir sur les figures IV-4 et IV-5 où sont rassemblées les courbes expérimentales et théoriques.

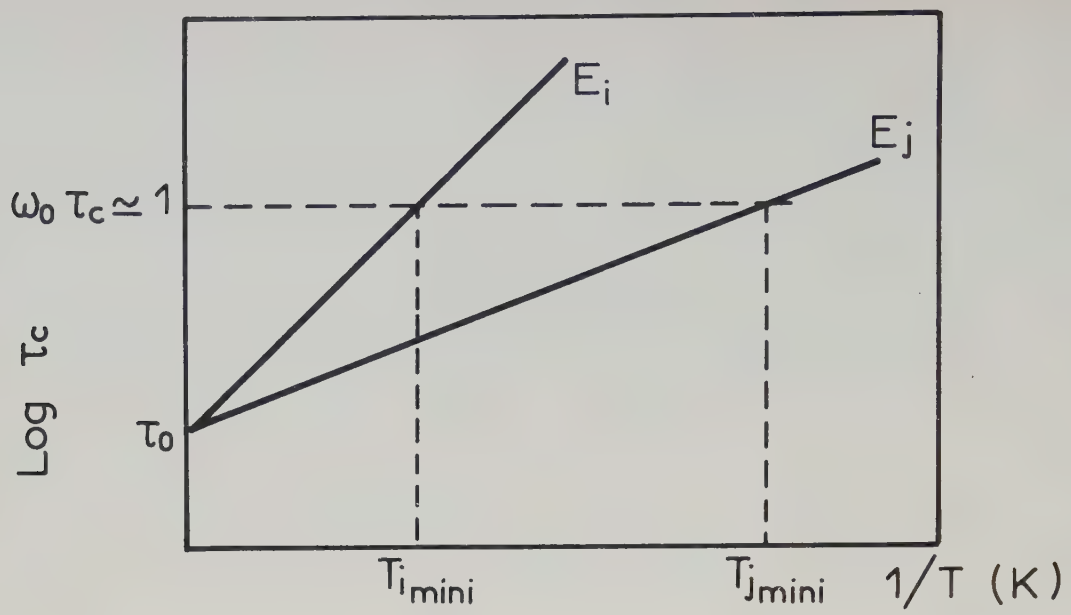
Une difficulté apparait toutefois pour justifier les valeurs obtenues : $\tau_3^o \simeq 0{,}2.10^{-15}$ pour NH_4Cl et $\tau_3^o = 0{,}2.10^{-15}$ pour NH_4Br. En effet, le calcul classique laisse attendre des valeurs nettement plus élevées et il n'y a pas de raison qui permette de justifier de telles valeurs de τ_{o_3}. Enfin, on voit clairement que seule une compensation apparemment fortuite des deux T_{1i} conduit à une courbe à minimum unique.

Toutefois, l'écriture de T_1^{-1} en somme des contributions dues à chacun des mouvements peut n'être qu'une approximation. En effet, dans le cas de la leucontite $NaNH_4SO_4$, $2H_2O$, GENIN et O'REILLY (80) ont calculé les fonctions d'autocorrélation des mouvements du tétraèdre NH_4^+, autour d'un seul axe A_3, autour d'un seul axe A_2 et dans le cas de la superposition du mouvement A_2 au mouvement A_3. Ils ont montré que l'on devrait écrire :

$$(T_1^{-1})_{23} = (T_1^{-1})_3 + \frac{1}{3}(T_1^{-1})_2 \qquad \text{IV-10}$$

et non

$$(T_1^{-1})_{23} = (T_1^{-1})_3 + (T_1^{-1})_2$$



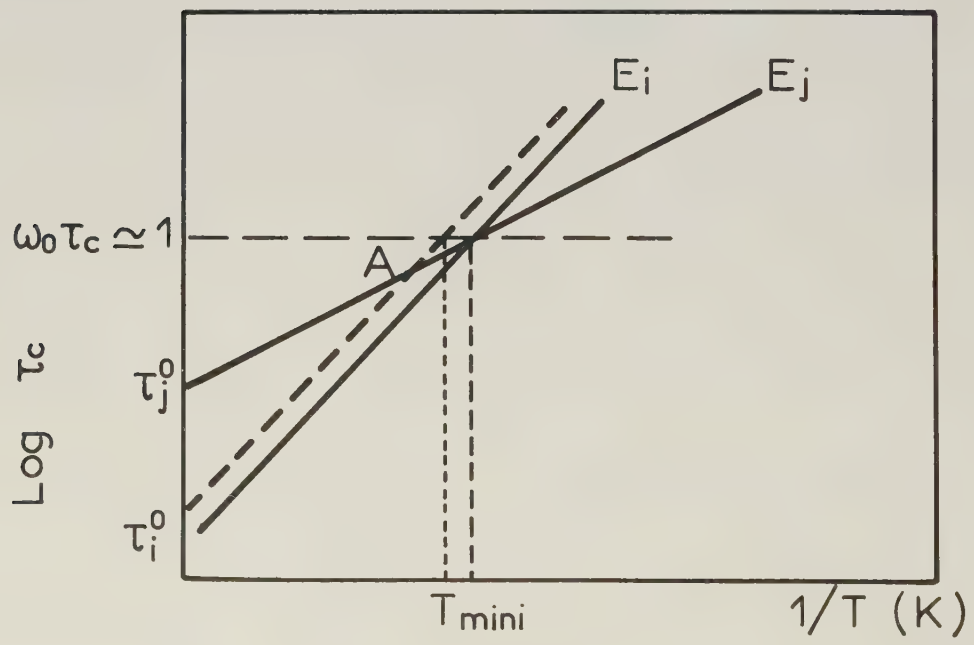


Figure IV-3 : a) Deux mouvements ont des fréquences limites identiques et des énergies d'activation nettement différentes $E_i > E_j$. On observe pour T_1 deux minimums sensiblement pour $T = T_i$ et $T = T_j$.

b) Pour les mêmes mouvements mais dont les fréquences limites sont nettement différentes $\tau_i^\circ < \tau_j^\circ$, on n'observera plus qu'un seul minimum pour $T = T_{mini}$.

Le deuxième mouvement est donc moins efficace que s'il agissait seul ; son effet est dans ce cas divisé par trois.

On constate que les énergies d'activation déterminées comme précédemment sont voisines des valeurs obtenues simplement à partir de la pente de la courbe Log $T_1 = f(1/T)$ avant et après le minimum. Enfin, il est intéressant de remarquer que les valeurs des énergies d'activation que nous obtenons sont nettement différentes pour les mouvements A_2 et A_3 et que le rapport E_{a2}/E_{a3} prend des valeurs très proches de celle prévue théoriquement par NAKAJIMA (58), le tableau IV-1 permet de comparer ces valeurs.

TABLEAU IV-1

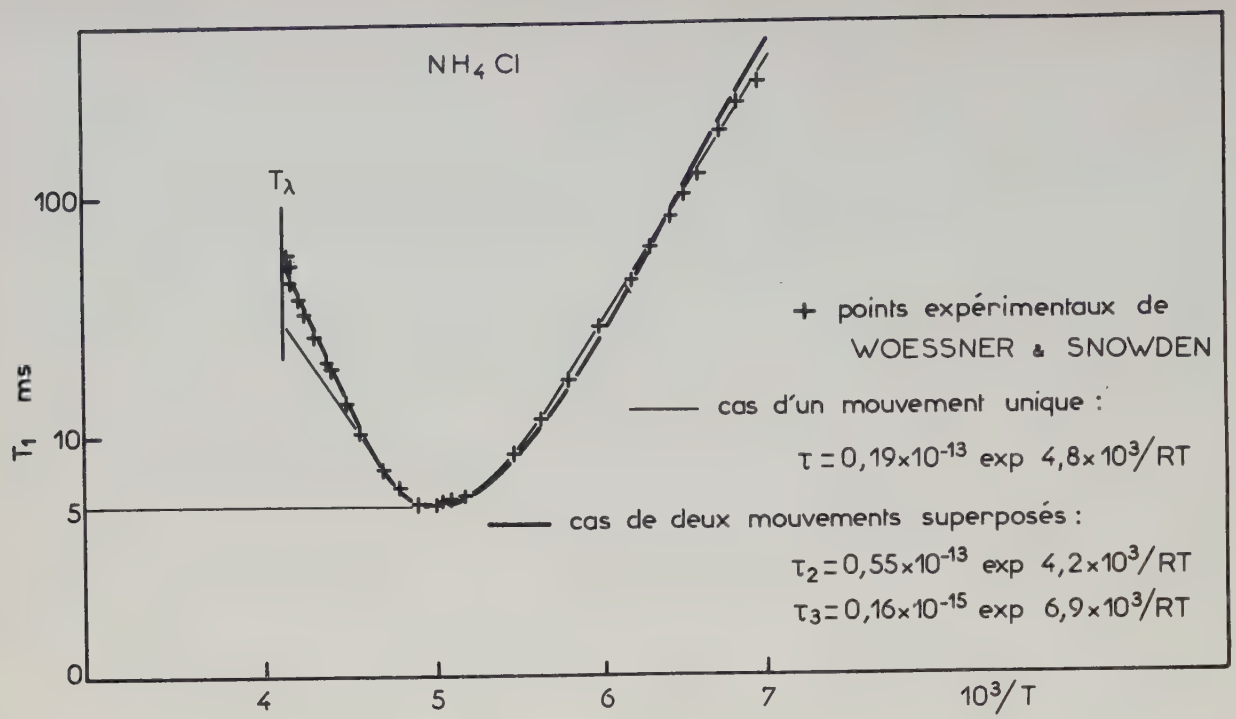
en Kcal mole^{-1}	NH_4 Cl	NH_4 Br	NH_4 I
$(E_a)_2$ à basse température	4,2	3,3	2,3 (31)
$(E_a)_3$ à haute température	6,9	5,7	3,2 (57) 3,5 (83) 3,8 (31)
$\frac{V_3}{V_2} = \rho\ \rho_{théor.} = 1,78$	1,64	1,73	1,40 - 1,65

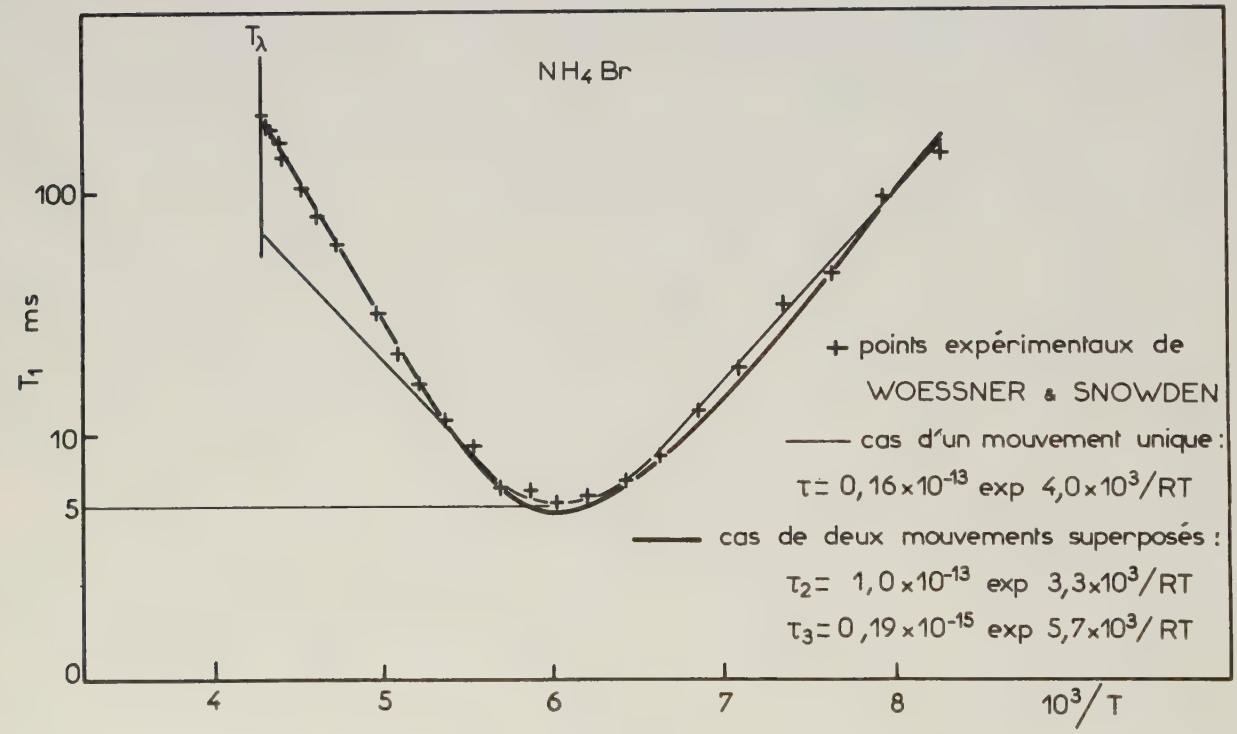
Dans le cas des borohydrures, T. TSANG et T.C. FARRAR (60) ont, de la même façon, observé une augmentation de la barrière lorsque la température s'élève. Celle-ci passe de 3,8 à 4,7 Kcal mole^{-1} dans le cas de $NaBH_4$ qui présente un point λ, soit $\rho = 1,25$ et de 2,9 à 5,0 Kcal mole^{-1} dans le cas de $Li\ BH_4$, $\rho = 1,72$ bien que ce composé ne présente pas de transition.

Rappelons enfin que les courbes de T_1 présentant un écart à la loi de BPP sont, en général, analysées en posant qu'il existe une distribution des temps de corrélation, on définit alors un temps de corrélation moyen qui est régi par une loi unique :

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_o \exp - \frac{\overline{E_a}}{RT} \qquad \text{IV-11}$$

Le modèle correspondant à deux fonctions δ pour τ_c, chacune étant due à un mouvement, nous a semblé plus logique. Toutefois, dans le cas où l'écart entre les deux barrières est faible devant kT, il est comparable au modèle de distribution en créneau tel que l'a décrit CONNOR (64), la largeur de la distribution étant faible, puisqu'on observe des courbes à minimum aigü dont les valeurs sont voisines de celles calculées.





Figures IV-4 et IV-5 : Temps de relaxation T_1 dans les chlorure et bromure d'ammonium. Les courbes (——) représentent le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées dans l'hypothèse d'une loi de BPP simple. Les courbes (——) représentent le meilleur accord dans le cas où deux mouvements sont efficaces.

Ce meilleur accord a été réalisé par une optimisation des paramètres. Les courbes théoriques sont calculées à l'aide d'un ordinateur PDP8I puis sont visualisées et comparées sur un écran aux courbes expérimentales. Nous remercions MM. G. GABRIEL et P. LALANNE qui ont mis au point les programmes nécessaires à ce travail.

IV - 3) Interprétation de T_1 en relation avec la transition ordre-désordre

Nous devons enfin réexaminer l'hypothèse proposée par WOESSNER et SNOWDEN (59) et par N.J. TRAPPENIERS (62). Pour ces auteurs, l'écart observé à l'approche de la température T_λ de transition, est dû à la variation du paramètre d'ordre. Ce paramètre p rend compte du nombre d'ions en orientation désordonnée, il varie de p = 1 lorsque le réseau est ordonné à basse température, à p = 1/2 lorsque les deux orientations sont également probables lorsque $T = T_\lambda$.

Dans le cas de NH_4Cl les mesures de chaleur spécifique (67) montrent que le paramètre d'ordre varie dans un large domaine de température précédant la température de transition.

En ce qui concerne la dynamique des ions, aux mouvements déjà décrits s'ajoute dans ce cas un mouvement autour des axes A_4; ces axes A_4 remplaçant les axes A_2 dans la phase ordonnée. Il est raisonnable de penser que $V_{o_{A_4}} \leqslant V_{o_{A_2}}$ donc puisque $V_{o_{A_2}} \simeq V_{o_{A_3}}$, le mouvement par rapport aux axes A_4 existera avec une fréquence élevée dans tout le domaine de transition.

Dans tous les cas, on observe à la transition une variation de volume faible (65), la fréquence de libration varie peu de la phase ordonnée à la phase désordonnée (66) dans le cas de NH_4Br et NH_4Cl on observe un abaissement de 7 à 8 % de ν_L. On peut donc penser qu'avant la transition, les tétraèdres désordonnés relaxent de la même façon que s'ils étaient dans la phase désordonnée. Il en résulte qu'on peut écrire que le temps de relaxation global dans le domaine de transition est une composition de T_1 de tétraèdres totalement ordonnés et de T_1 de tétraèdres totalement désordonnés, d'où :

$$T_1^{-1} = (2p - 1)\,(T_1^{-1})_{\text{ordonné}} + 2(1 - p)(T_1^{-1})_{\text{désordonné}} \qquad \text{IV-12}$$

Bien que cette écriture puisse paraître un peu trop simpliste, elle présente l'avantage de montrer clairement que la pente de $\text{Log } T_1 = f(1/T)$ à l'approche de la transition ne doit pas être interprétée comme une énergie d'activation du système ou comme une variation simultanée de la barrière et du facteur préexponentiel τ°, la barrière croissant de façon importante alors que τ° décroît. En effet, il n'est pas possible de justifier ces variations de V_o et τ°. Au contraire, l'équation proposée rend compte du phénomène sans qu'il soit nécessaire de faire varier les deux paramètres précédents, la seule variation de p étant suffisante. E.R. ANDREW (81) a récemment proposé un schéma semblable dans

le cas des cycloalcanes. Il y a alors interconversion entre isomères, c'est ce mouvement qui conduit au désordre et qui gouverne la relaxation. Dans le cas de NH_4Cl, nous avons calculé la variation de "p" à partir de l'écart entre la courbe expérimentale et les courbes théoriques de BPP des phases ordonnées et désordonnées, la variation du degrè d'ordre ainsi obtenu (pR.M.N) a été représentée sur la figure IV-6 où il est comparé aux valeurs obtenues à partir des mesures de chaleur spécifique (67).

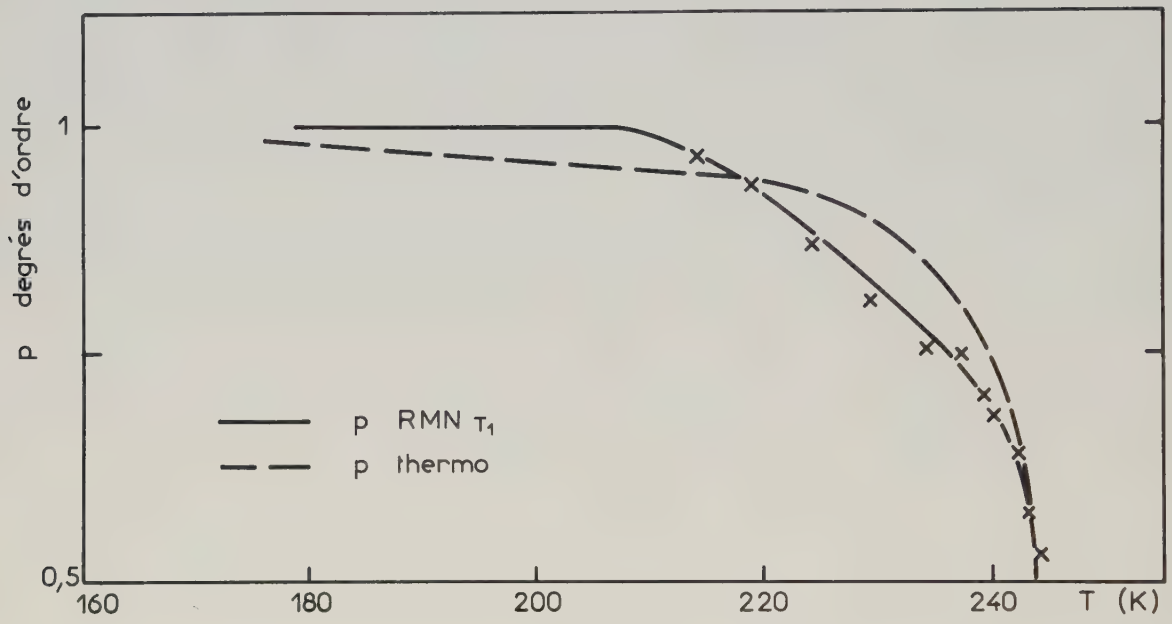


Figure IV-6 : Comparaison des degrés d'ordre obtenus à partir de mesures calorimétriques et du temps de relaxation T_1, dansle cas de NH_4Cl.

L'accord entre les deux courbes n'est pas très satisfaisant. Toutefois, l'allure de la courbe calculée par R.M.N. n'est pas très différente. Il est certain que le modèle de calcul trop simple utilisé peut être mis en cause. Il serait plus correct de définir pour chaque température une barrière correspondant au tétraèdre désordonné, cette barrière variant en fonction de la température, de telle sorte que les barrières correspondant aux réorientations A_2 et A_4 deviennent identiques lorsque le désordre total est atteint. Toutefois, le calcul du temps de relaxation pour ces tétraèdres désordonnés pouvant se réorienter par rapport aux axes A_3, A_2 et pseudos A_4,la barrière $V_{o_{A_4}}$ étant plus faible que $V_{o_{A_2}}$, introduit trop de paramètres ajustables qui risquent d'oter sa signification à un meilleur accord final des p calculés par R.M.N. et thermodynamique.

IV - 4) Conclusion

La confrontation des hypothèses de départ avec les résultats de relaxation nous ont donc conduit à la possibilité d'interpréter les écarts aux courbes théoriques de BPP de deux façons.

La superposition des deux mouvements par rapport aux axes A_2 et A_3 permet de rendre compte des résultats observés pour T_1 dans les phases ordonnées jusqu'à la température de transition. Ceci conduit à $(V_o)A_2 < (V_o)A_3$ conformément à ce que prévoit la théorie développée par NAKAJIMA. Toutefois, les valeurs des paramètres $\tau^o{}_{A_3}$ obtenus semblent difficiles à justifier. Enfin, cette interprétation néglige totalement l'effet d'un désordre partiel existant avant la transition. Ceci signifie que le nouveau mouvement des tétraèdres désordonnés se ferait à une fréquence faible et ne donnerait donc pas de contribution à la relaxation. Cette situation semble peu probable.

D'autre part, l'interprétation de tout écart à la loi de BPP par l'existence du désordre partiel dans un large domaine de températures inférieures à T_λ, conduit à un accord qualitatif entre valeurs calculées et expérimentales. Toutefois, ce processus traduit le fait certain que le désordre s'acquiert progressivement avant la température de transition T_λ, et que le mouvement par rapport aux axes A_4 ainsi libéré a lieu à une fréquence suffisamment élevée pour contribuer à la relaxation.

Compte tenu de tous les résultats, il semble que la seule solution cohérente est que les deux effets sont superposés. Ceci devient possible lorsque $(V_o)A_2 \simeq (V_o)A_3$. Dans ce cas, le mouvement A_2 conditionne le temps de relaxation aux basses températures, au voisinage de la transition, le mouvement rapide des tétraèdres désordonnés autour d'axes A_4 se superpose aux deux mouvements A_2 et A_3 préexistants.

V - RELATION ENTRE LES FREQUENCES DE LIBRATION ET LES BARRIERES DETERMINEES PAR R.M.N.

Nous avons vu qu'à partir des courbes de largeur de raie ou de T_1, il est possible de calculer l'énergie d'activation du mouvement des tétraèdres, et que l'énergie obtenue à partir des mesures de T_1 aux plus basses températures doit être celle qui régit le mouvement de ces tétraèdres par rapport à leur axe binaire.

Cette énergie d'activation a été obtenue sans qu'il soit nécessaire de faire une quelconque hypothèse quant à la forme des barrières de potentiel .

L'énergie déterminée correspond à celle qu'il faut fournir au tétraèdre pour qu'il acquierre une énergie supérieure ou égale à la barrière de potentiel qui empêche le mouvement. La hauteur de celle-ci est donc égale à l'énergie d'activation mesurée, augmentée de l'énergie que possédait l'ion avant excitation, en général cette énergie correspond au niveau fondamental de libration.

Les valeurs observées doivent donc être corrigées de $1/2\ h\nu_L$ et non de $3/2\ h\nu_L$ comme l'avaient proposé GUTOWSKY et coll. (35) car, seule la libration dans la direction du saut est efficace.

D'autre part, les spectroscopies infra-rouge, Raman et la diffusion inélastique des neutrons fournissent les fréquences de libration des tétraèdres au fond du puits de potentiel à partir desquelles on peut calculer des barrières, à condition toutefois de faire plusieurs hypothèses. Si, cependant, on connait non seulement la fréquence fondamentale mais plusieurs harmoniques, le calcul de la barrière devient plus précis. GARLAND et SHUMAKER (68) par une étude très précise du spectre IR de NH_4Cl, ont pu attribuer les bandes correspondant à $2\nu_L$ et $3\nu_L$ ils ont alors pu calculer à l'aide du modèle de GUTOWSKY, PAKE et BEHRSON (35) une barrière $V_o = 5{,}32$ Kcal mole^{-1} ; cette valeur est en bon accord avec celle observée par R.M.N. $V_o = 5{,}56$ Kcal mole^{-1}.

Dans la quasi totalité des cas, on ne possède que la fréquence fondamentale qui correspond à un niveau d'énergie très près du fond du puits de potentiel ; il est alors assez hasardeux de calculer des barrières (W.C. HAMILTON (73)).

GUTOWSKY, PAKE et BEHRSON (35) ont développé dans le cas des sels d'ammonium le calcul de la barrière à partir des fréquences de libration. Pour ce faire, il est nécessaire de supposer que les oscillations de faible amplitude se font dans un potentiel généralisé de symétrie cubique, et dans l'approximation d'un oscillateur anharmonique. On obtient alors :

$$V_o = \frac{(h\nu + 5h/2I)^2}{16h^2/2I} \qquad \text{IV-13}$$

relation dans laquelle V_o est la barrière de réorientation autour de l'axe A_4 ou A_2 du cristal cubique, ν est la fréquence de libration correspondante, I est le moment d'inertie par rapport à l'axe du mouvement.

Cette relation a été testée sur l'ensemble des données des sels d'ammonium par LEUNG, HAVENS et TAYLOR (69) ; dernièrement, DURIG (70) a recalculé avec le même modèle les barrières des halogénures de phosphonium. La difficulté provient du fait que ces auteurs ne possèdent pour tester la relation que 3 à 4 points expérimentaux correspondant à une même série d'ions tétraédriques.

SATO (71) par une compilation de tous les résultats spectroscopiques a essayé de tirer une loi empirique générale $V_o = f(\nu)$, toutefois, il ne tient pas compte de l'effet inertiel, aussi sa comparaison parait peu convaincante.

Si, par contre, au lieu de développer l'équation IV-13, sous forme d'équation du second degré :

$$V_o = A\nu^2 + B\nu + C$$

où A, B et C sont des paramètres fonction de I, on exprime ν en fonction de V_o, on obtient :

$$\nu = \frac{4}{2\pi}\sqrt{\frac{V_o}{2I}} - \frac{5h}{8\pi^2 I} \qquad \text{IV-14}$$

On voit sous cette forme apparaître le terme $\frac{5h}{8\pi^2 I}$ qui rend compte de l'anharmonicité, le premier terme correspondant à l'équation classique de l'oscillateur harmonique.

On peut encore modifier la forme ci-dessus pour obtenir :

$$\beta = 2\pi\sqrt{2I}\,\nu + \frac{5h}{8\pi^2 I}\,2\pi\sqrt{2I} = 4\sqrt{V_o} \qquad \text{IV-15}$$

Sous cette forme, la fonction $\beta(I, \nu)$ est représentée par une seule droite $\beta = f\sqrt{V_o}$ et non plus par autant de courbes qu'il y a de séries de sels.

Les valeurs des paramètres utilisées dans le calcul sont rassemblées dans le tableau IV-2. Dans le cas des sels de tétraméthylammonium, BOTTGER, et GEDDES (3) ont obtenu les spectres dans le lointain infra-rouge, toutefois, seule l'étude de J.W. WHITE* (78) par diffusion de neutrons permet d'attribuer

---

* *Nous remercions l'auteur de nous avoir communiqué ses résultats avant leur publication.*

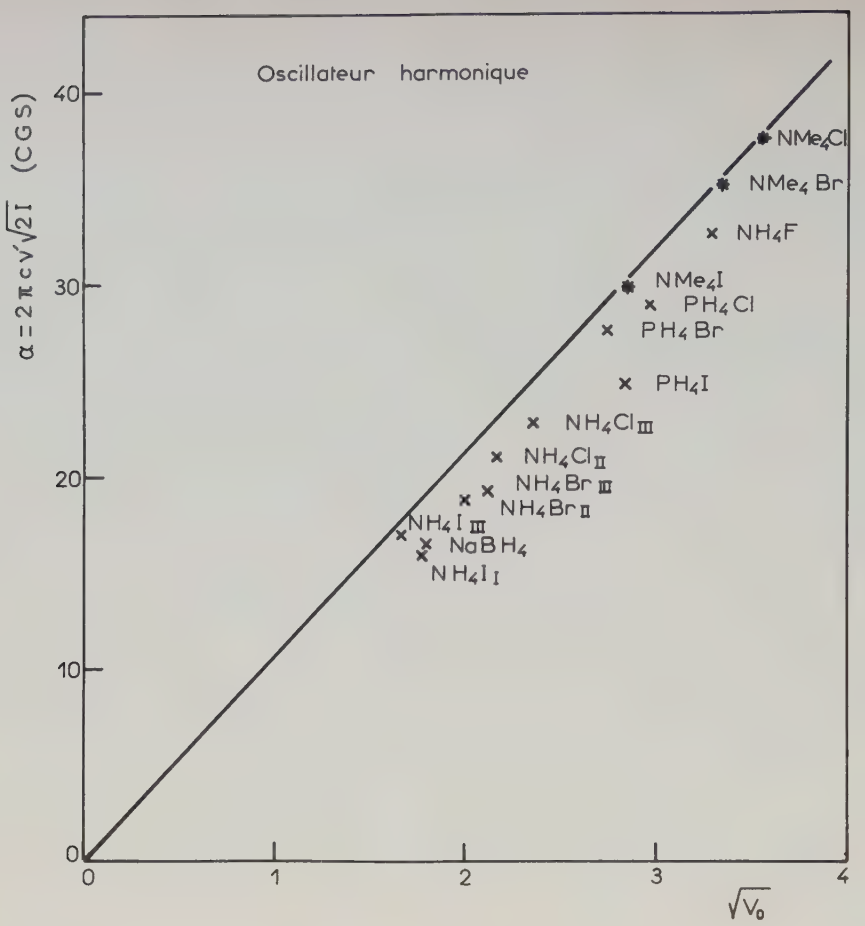


Figure IV-7 : Relation entre les fréquences de libration (IR, DN) et les barrières de réorientation (R.M.N.) pour des ions tétraédriques dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique.

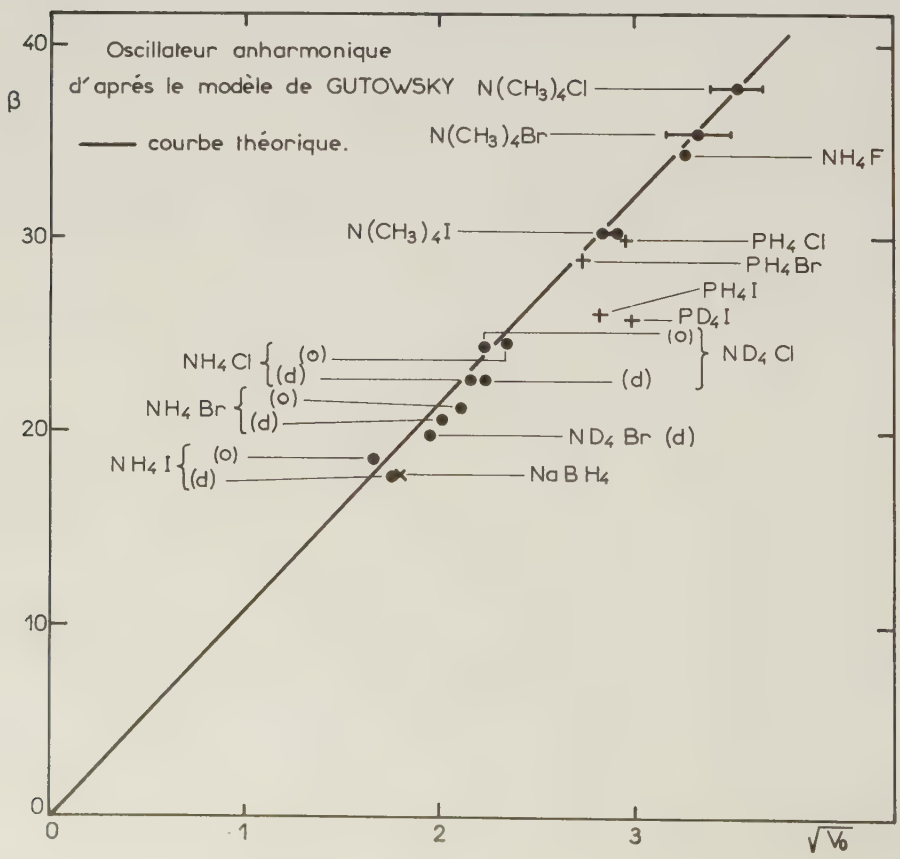


Figure IV-8 : Relation entre les fréquences de libration (IR, DN) et les barrières de réorientation (R.M.N.) pour des ions tétraédriques dans le cas d'un oscillateur anharmonique obéissant à l'équation IV-15.

sans ambiguïté la fréquence de libration du cation de $N(CH_3)_4Br$, $\nu_L \simeq 110\ cm^{-1}$. Il y correspond la valeur plus précise $\nu_L = 103\ cm^{-1}$ observée en I.R., nous avons donc attribué la série des fréquences $\nu_L = 111, 103, 91 cm^{-1}$ observées par BOTTGER (3) à la libration des cations dans le cas des chlorure, bromure et iodure.

Sur la figure IV-7, nous avons porté dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique $2\pi\sqrt{2I}\ \nu_L = f\sqrt{V_o}$, seuls les points représentatifs des $N(CH_3)_4X$ sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des fréquences, tous les points représentatifs des autres sels sont au-dessous de la droite théorique, les écarts étant largement significatifs.

Au contraire, dans le cas de l'oscillateur anharmonique du modèle de GUTOWSKY, PAKE et BERSOHN, on observe sur la figure IV-8 un accord assez satisfaisant. Seuls PH_4I et PD_4I s'écartent de façon significative de la droite théorique.

Le bon accord entre les valeurs calculées et celles expérimentales dans le cas des halogénures de tétraméthylammonium peut être dû au fait que le moment d'inertie est élevé ; une anharmonicité importante se traduit donc par des valeurs voisines des barrières calculées. On peut aussi remarquer que cette série correspond aux seuls sels ne donnant pas lieu à une liaison hydrogène alors que pour tous les autres sels, cette liaison A-H....X est la cause profonde de l'anharmonicité (82).

Enfin, on constate que le modèle de GUTOWSKY, PAKE et BERSOHN (35), bien qu'il rende compte de façon assez satisfaisante de l'anharmonicité, la sous-estime encore puisque tous les points représentatifs restent au-dessous de la courbe théorique. GARLAND et SHUMAKER (72) en sont arrivés à la même conclusion en comparant à l'aide du même modèle les harmoniques de ν_L pour NH_4Br et NH_4Cl. Toutefois, on ne dispose pas encore d'un modèle rendant mieux compte de la réalité.

VI - CALCUL DES BARRIERES A PARTIR DES DONNEES STRUCTURALES

La comparaison des barrières obtenues par R.M.N. et de celles calculées à partir des fréquences obtenues par infra-rouge et diffusion inélastique des neutrons, montre que le modèle de l'oscillateur anharmonique utilisé rend assez bien compte des phénomènes, non seulement pour les phases de structure cubique c.s. des sels d'ammonium mais aussi pour la quasi totalité des sels AB_4X dont la structure est quadratique, type PH_4I.

Ceci prouve que la forme des puits de potentiel est sensiblement la même pour tous ces sels, que la structure soit ordonnée ou non.

TABLEAU IV-2

AB_4 X		$Ix10^{-40}$ CGS	Ea_{RMN} Kcal $mole^{-1}$	1/2h ν_L Kcal $mole^{-1}$	V_o Kcal $mole^{-1}$	ν_L cm^{-1}
NH_4^+ Phase ordonnée	F^-	4,826	10 (85)	0,83	∿ 10,8	555(69) 581
	Cl^-		5,0	0,56	5,56	390(69)
	Br^-		4,0	0,47	4,47	330(69)
	I^-		2,4	0,41	2,81	287(69)
NH_4^+ Phase désordonnée	Cl^-	4,826	4,2 (59)	0,51	4,71	359(69) 358(66)
	Br^-		3,64 (59)	0,45	4,09	320(65) 319(66)
	I^-		∿2,8(86)	0,39	3,19	277(69) 270(66)
ND_4^+ ordonnés	Cl^-		4,6 (59)	0,40	5,0	280(68)
	Br^-		3,6 (59) 5,1	0,36		252(68)
ND_4^+ désordonnés	Cl^-		4,7 (59)	0,37	5,07	260(66)
	Br^-		3,6 (59)	0,32	3,92	225(66)
$[N(CH_3)_4]^+$	Cl^-	160,0	12,4	0,16	12,56	105(78) 111 (3)
	Br^-		11,0	0,15	11,15	103 (3)
	I^-		8,0	0,13	8,13	91 (3)
PH_4^+	Cl^-	8,564	8,3 (57)	0,53	8,83	363(87) 370(70)
	Br^-		7,0 (57)	0,50	7,50	343(87) 354(70)
	I^-		7,7 (61) 7,3 (57)	0,46	7,76-8,16	326(87) 318(70)
PD_4 I			8,66 (61)	0,32	8,98	224(88)
$NaBH_4$		7,078	2,9 (60)	0,33	3,23	232(71)

Tableau IV-3

	NH_4X ordre			NH_4X désordre			ND_4X désordre		PH_4X			$N(CH_3)_4X$			$NaBH_4$
	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	Cl	Br	I	Cl	Br	I	
r_A°			1,04 (35)							1,42 (46)			1,93		1,26 (60)
$\bar{d}_A^\circ$	3,82	4,05*	4,31*	3,86	4,053	4,33	3,866	4,06	4,11*	4,30*	4,55*	5,39*	5,50*	5,67*	4,29*
réf.	V. HOVI et Coll (76) M. STAMMLER (4)						LEVY et PETERSON(14)		DURIG et Coll (70) SEQUEIRA (34) SHROEDER et RUSH(79)			Nos résultats chapitre I			ABRAHAMS et Coll (77)

* La structure est de symétrie inférieure à celle cubique, nous avons donc défini $\bar{d}$ à partir du volume de la maille élémentaire.

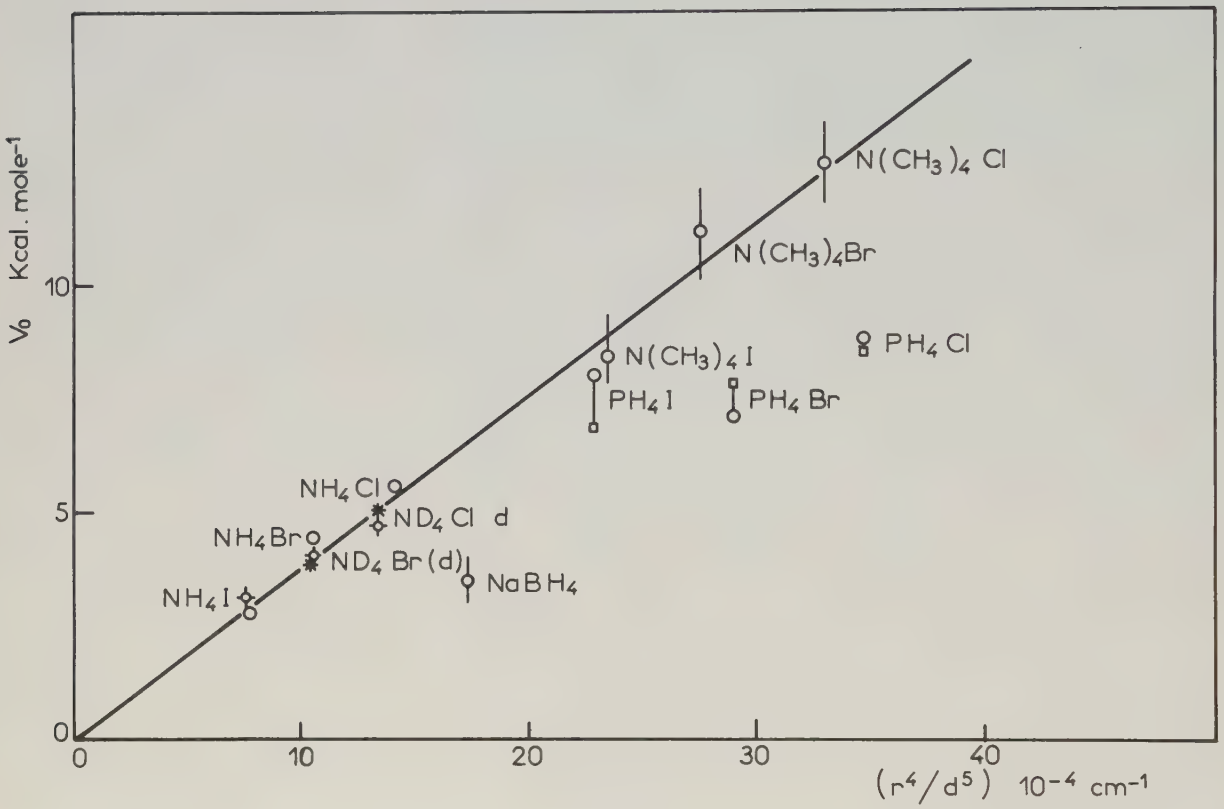


Figure IV-9 : Comparaison des barrières expérimentales d'empêchement à la libre réorientation des tétraèdres et de celles calculées par l'équation IV-16.

Pour pouvoir améliorer notre connaissance des barrières, il convient de chercher quelles sont les forces interioniques responsables de ces potentiels. Il est alors intéressant de tenter l'extension du modèle électrostatique de GUTOWSKY, PAKE et BERSOHN (35) à ces composés.

En effet, ces auteurs simplifient le potentiel général déjà développé par NAKAJIMA (58) pour ne conserver que le terme électrostatique du potentiel d'interaction entre ions. La charge du tétraèdre est supposée répartie pour 1/4 sur chacun des sommets du polyèdre. Dans le cas d'un réseau cubique simple, on obtient alors l'expression de la barrière empêchant la réorientation autour de l'axe $\bar{A}_4$ du tétraèdre :

$$V_o = 46{,}8 \left(\frac{e^2}{4}\right) \frac{r^4}{d^5} \qquad \text{IV-16}$$

Dans cette relation, e est la charge de l'électron, r est la distance du centre du tétraèdre à la fraction de charge distribuée, d est la distance entre les centres des plus proches voisins.

Les valeurs calculées à partir de cette équation par GUTOWSKY, PAKE et BERSOHN étaient en accord avec leurs valeurs expérimentales obtenues par large bande et concernant NH_4Cl, Br, I ordonnés.

Nous disposons maintenant de nouvelles valeurs des barrières pour les phases ordonnées et désordonnées des halogénures d'ammonium ainsi que pour les halogénures de phosphonium et de tétraméthylammonium. Nous avons porté sur la figure IV-9 les points représentatifs de ces sels dont on connait à la fois les barrières, et les valeurs des paramètres structuraux obtenus par cristallographie et rassemblées dans le tableau IV-3 ; nous avons utilisé les barrières déterminées par R.M.N. et corrigées telles qu'elles ont été définies au paragraphe précédent.

On remarque un excellent accord en ce qui concerne la série des sels d'ammonium ; aussi bien dans le cas des structures ordonnées que désordonnées, les barrières observées sont dans la limite des erreurs expérimentales identiques à celles calculées par l'équation IV-16. Il en est de même pour ND_4Cl et ND_4Br.

Les points représentatifs des sels de tétraméthylammonium se placent aussi convenablement sur la courbe théorique. Ce bon accord ne doit pas être surestimé, en effet, on ne connait pas dans ce cas la valeur de r, sa détermination est au contraire un problème intéressant ; nous avons donc utilisé la valeur conduisant au meilleur accord entre les barrières calculées et expérimentales, soit $r = 1{,}93$ Å.

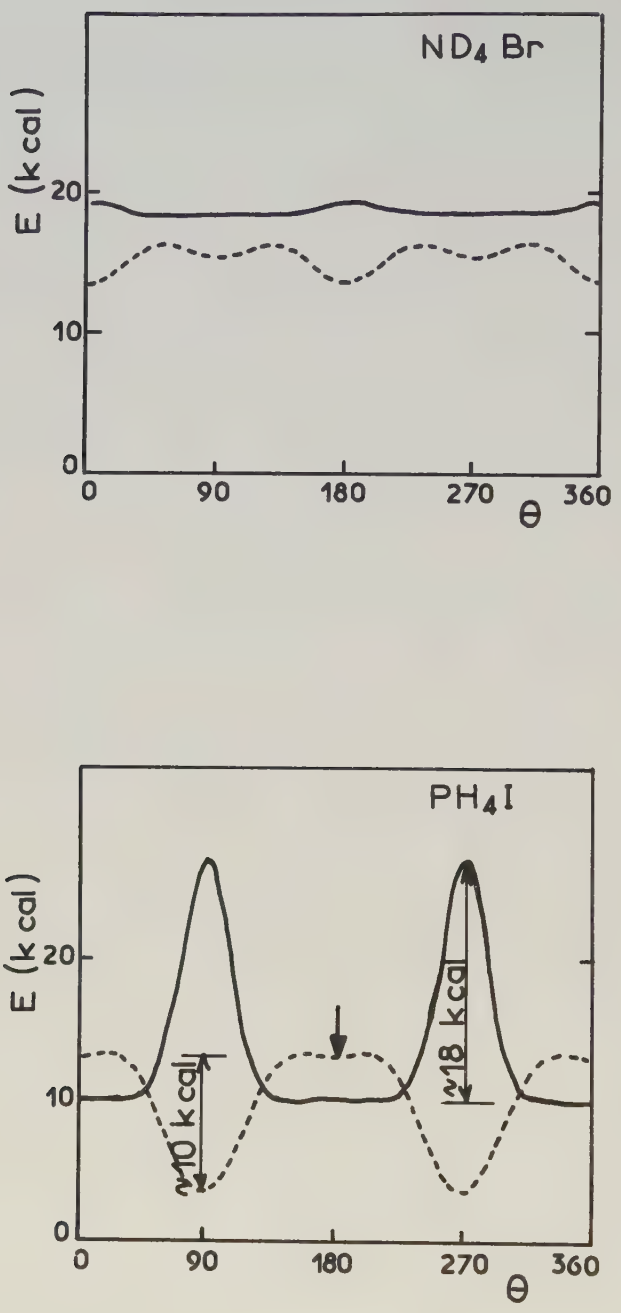


Figure IV-10 : Courbes calculées pour la variation de l'énergie potentielle lors de la réorientation des ions tétraédriques par rapport à leurs axes $\overline{A}_4$, d'après A. SEQUERA et W.C. HAMILTON (34) et W.C. HAMILTON (73).

Si cependant, on admettait r = 2,12 Å, correspondant à la distribution de la charge sur les protons, on observerait des barrières beaucoup plus faibles que les barrières calculées, alors que réciproquement, une délocalisation moindre, la charge étant, par exemple, répartie sur les carbones, conduirait à la situation inverse V_o exp >> V_o calc. Une telle situation conduirait à l'existence d'une contribution non électrostatique importante.

Dans le cas des borohydrures, on ne connait que la structure de $NaBH_4$ dans sa phase ordonnée, et les structures désordonnées cubiques à faces centrées de Na et KBH_4. Les points représentatifs de $NaBH_4$ et des borohydrures alcalins sont totalement à l'écart de la droite théorique, la barrière observée étant très inférieure à la barrière attendue. On ne doit toutefois pas oublier que ces sels ont des structures très différentes de la structure cubique CsCl.

Enfin, dans le cas des sels de phosphonium, il en est de même ; aussi bien les barrières obtenues par R.M.N. que celles calculées par DURIG (70) à partir des fréquences de libration sont très largement inférieures aux barrières calculées à l'aide du modèle. La variation de la barrière observée d'un halogénure à l'autre est très faible, ce qui conduit, si on trace une droite par ces trois points, à une barrière "résiduelle" de 3 à 4 Kcal $mole^{-1}$; DURIG (78) interprète ce fait par l'existence d'une contribution due à des interactions de type VAN DER WAALS.

On constate donc que le potentiel proposé par GUTOWSKY, PAKE et BERSOHN ne s'applique correctement qu'aux sels d'ammonium. SEQUEIRA et HAMILTON (34) ont calculé le potentiel en introduisant à la fois un potentiel électrostatique et un potentiel de LENNARD JONES rendant compte d'interactions de VAN DER WAALS. Lorsque le tétraèdre se réoriente autour de son axe A_4, le calcul montre qu'aussi bien pour ND_4Br que pour PH_4I, les seuls sels étudiés, c'est le potentiel répulso-attractif 6 - 12 qui impose le minimum de la fonction potentiel correspondant à l'orientation du tétraèdre dans le réseau ordonné (cf. figure IV-10). La barrière lors de la réorientation A_2 dans la phase ordonnée serait donc d'origine répulsive et non électrostatique. Il semble possible que ces calculs conduisent à une surestimation de la contribution de VAN DER WAALS ; il est toutefois certain qu'elle est importante.

On doit noter à cet égard que dans le cas de petits ions NH_4^+ en présence de gros anions, le modèle électrostatique est le mieux adapté. Au contraire, dans le cas des phosphoniums où le rapport des rayons ioniques anions/cations est plus proche de 1, le terme répulsif prend de plus en plus d'importance.

Dans le cas des structures désordonnées c.s., il existe une barrière à deux puits de potentiels identiques discernables ; le modèle est alors strictement applicable, les points représentatifs sont sur la courbe théorique. Dans ce cas, le potentiel doit être presque totalement électrostatique puisque seules ces interactions conduisent à l'existence des deux puits permettant le désordre (73).

VII - CONCLUSION

En reprenant l'interprétation des résultats de large bande connus, nous avons précisé la nature du mouvement quasi isotrope des ions tétraédriques et montré que cette condition implique une réorientation par rapport aux axes ternaires des tétraèdres au moins aussi rapide que la réorientation par rapport aux axes $\bar{A}_4$ du tétraèdre.

Une nouvelle interprétation des temps de relaxation T_1 dans les phases ordonnées à l'approche de la transition ordre-désordre a été entreprise. Les courbes expérimentales observées s'écartant de la loi théorique de BPP peuvent être interprétées en tenant compte de la variation du paramètre d'ordre sur un large domaine de prétransition comme l'avaient déjà proposé divers auteurs (59) (52). Un modèle de temps de corrélations distincts, indépendants, pour chacun des mouvements A_2 et A_3 a été essayé ; il rend bien compte des courbes expérimentales mais conduit à des valeurs des paramètres des mouvements difficilement interprétables.

La seule hypothèse compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux est d'admettre $(V_o)_{A_2} \simeq (V_o)_{A_3}$. Cette interprétation permet en effet, à la fois de rendre compte de tous les résultats R.M.N., et de comparer ces valeurs avec celles obtenues par d'autres techniques.

Dans le cas des phases désordonnées cubiques simples, le bon accord entre barrières observées par R.M.N. et calculées montre que la relaxation est due à la réorientation par rapport aux axes $\bar{A}_4$ aux températures supérieures à celle de la transition.

Enfin, nous avons montré que le modèle de GUTOWSKY, PAKE et BERSOHN rend bien compte en première approximation de la relation entre les fréquences de libration et les barrières de réorientation pour tous les sels envisagés aussi bien dans les phases ordonnées que dans les phases désordonnées.

Cependant, lorsqu'on essaie de rendre compte à l'aide d'un même modèle électrostatique de la nature des barrières, on constate (cf. figure IV-9) que les barrières calculées à partir des paramètres cristallins sont très largement différentes des barrières observées. Il semble alors qu'il faille envisager chaque série de sels comme un cas particulier et faire un calcul plus complet pour rendre compte des grandeurs observées.

On constate que dans le cas de tous ces sels, bien que l'énergie de cohésion du réseau soit essentiellement électrostatique (74) (75), les barrières d'empêchement à la libre réorientation des ions tétraédriques ne sont pas purement électrostatiques et qu'on doit, au contraire, tenir compte de termes répulso attractifs de VAN DER WAALS.

Ceci est tout à fait en accord avec les conclusions de NAKAJIMA (58) qui montre que la structure de type PH_4I n'est pas stable si on ne tient compte que de forces électrostatiques, et avec les calculs de SEQUEIRA et HAMILTON (34). On peut expliquer la structure cristalline en tenant compte des potentiels électrostatiques et de LENNARD JONES, le rôle de ce dernier est du reste prépondérant comme on peut le voir sur la figure IV-10.

Enfin, on doit remarquer que si la contribution à la barrière de type LENNARD JONES est prépondérante, on n'observe qu'un seul puits de potentiel correspondant à une structure ordonnée ; au contraire, la contribution électrostatique présente deux puits de hauteur différente qui peuvent permettre un désordre d'orientation des tétraèdres.

Ces considérations conduisent donc à penser que la raison de la stabilité des phases ordonnées ou le mécanisme de libération du désordre, pourrait être cherché dans la compensation mutuelle des contributions électrostatiques et de VAN DER WAALS.

Dans le cas des sels d'ammonium dont la structure ordonnée est cubique, par exemple NH_4Cl, la barrière est électrostatique, l'acquisition du désordre se fait donc simplement par peuplement progressif du puits de potentiel correspondant à l'orientation désordonnée. La probabilité d'occupation de ce site est liée à la fréquence du mouvement A_2, au fur et à mesure que le taux d'occupation de l'orientation nouvelle croît, la barrière se déforme pour acquérir à la fin du processus ordre-désordre la symétrie par rapport à l'axe A_4.

Au contraire, dans le cas des sels dont la structure ordonnée est de type PH_4I, il faut d'abord qu'une expansion anisotrope de la maille cristalline rende la barrière électrostatique prépondérante pour que le processus ordre-désordre déjà décrit puisse avoir lieu. Ceci se traduit par le fait qu'il n'y a pas de lien direct entre la fréquence du mouvement sur des sites indiscernables dans

la phase ordonnée, et la température de transition ordre-désordre ; par exemple, dans le cas des sels de phosphonium, la fréquence de réorientation A_2 peut être très élevée, pourtant on n'observe pas de changement de phase. Au contraire, dans le cas des borohydrures de K^+, Rb^+, Cs^+ la transition se produit alors que la fréquence du mouvement A_2 est faible $< 10^4$ Hz.

On peut donc penser que dans le cas de ces cristaux essentiellement ioniques, on arrive à la situation inverse des cristaux moléculaires. Pour ceux-ci l'énergie électrostatique d'origine dipolaire bien que faible module les potentiels de VAN DER WAALS et en créant les puits les plus favorables impose la mise en ordre des molécules (27). De même, dans ces cristaux ioniques, les forces de VAN DER WAALS peuvent avoir un effet déterminant dans le mécanisme de mise en ordre des ions tétraédriques.

- Partie II -

MOUVEMENTS DANS LES HYDRATES DE TYPE CLATHRATE DE TRIMETHYLAMINE ET D'HYDROXYDE DE TETRAMETHYLAMMONIUM

Les clathrates sont constitués de deux espèces chimiques, l'une auto-associée forme un réseau tridimensionnel et constitue le "réseau hôte" dans lequel des cavités ou "cages" sont occupées par la deuxième espèce chimique ; cette molécule est alors encagée dans le réseau hôte. Les clathrates sont en général non stoechiométriques, ils ne sont stables que lorsque le taux d'occupation des cages est suffisant.

Pendant longtemps, le terme de clathrate n'a désigné que des composés d'inclusion tels que les seules interactions entre les molécules constituant la cage et les molécules encagées soient des interactions faibles de VAN DER WAALS (1). Parmi ces composés existent de nombreuses familles qui ne se différentient donc que par la nature des molécules constituant le réseau hôte. Après les clathrates bien connus d'hydroquinone, ou les adducts de l'urée (dans ce cas, les cavités occupées sont des canaux et non des cages), les hydrates constituent l'une des familles les plus connues et des plus intéressantes.

En général, chacun des réseaux hôte est caractérisé par un type unique de cage dont la géométrie est totalement déterminée et invariante dans une famille donnée. Au contraire, dans le cas des hydrates, on connait une grande variété de cages, celles-ci de symétrie quasi sphérique peuvent être adaptées à la taille et à la forme des molécules encagées.

STRUCTURE DES HYDRATES DE TYPE CLATHRATE

Dans le cas des hydrates de gaz, l'unité structurale de base est le dodécaèdre pentagonal formé de molécules d'eau liées par liaisons hydrogènes. Suivant l'enchaînement tridimensionnel de ces unités, on obtient deux types d'hydrates caractérisés par des cages de volumes différents et donc susceptibles d'être occupées par des molécules de tailles différentes. Le réseau d'eau se déforme donc pour pouvoir accepter les molécules à encager.

Notons que le dodécaèdre constitue déjà une petite cage qui peut être occupée par des molécules de faible diamètre telles que certaines molécules de gaz rare, le chlore, l'hydrogène sulfuré.

Lorsque la molécule à encager est de faible diamètre, les dodécaèdres pentagonaux se lient entre eux de telle sorte qu'ils engendrent des polyèdres

de forme tétradécaédrique, ces nouveaux polyèdres peuvent recevoir une molécule dont le diamètre est inférieur ou égal à 5,9 Å. La structure cristalline de ces clathrates est cubique, ils constituent la famille des hydrates dits "de type I".

Si la molécule à encager est trop volumineuse pour s'insérer dans les cages de la structure I, les dodécaèdres pentagonaux se lient entre eux de façon différente et engendrent de nouveaux polyèdres de capacité supérieure, ce sont des hexadécaèdres. Des molécules dont le diamètre peut atteindre 7 Å peuvent alors être encagées. Le réseau cristallin de ces clathrates est également cubique et connu sous le nom "d'hydrate de type II". L'occupation des dodécaèdres pentagonaux, par des petites molécules appelées gaz d'appoint, peut apporter dans ce cas une stabilité supplémentaire au réseau; on obtient alors la famille des hydrates doubles.

Enfin, les nombreux travaux de G.A. JEFFREY et coll (2) ont montré que la capacité d'adaptation du réseau d'eau aux molécules que l'on veut encager est encore bien plus grande. En effet, des molécules, soit dissymétriques, soit de très grande taille, peuvent donner des hydrates riches en eau dont la structure est très voisine de celle des clathrates déjà décrits. Toutefois, ces hydrates ne sont stabilisés que par des interactions supplémentaires entre les molécules encagées et les molécules d'eau de la cage. On peut, en effet, classer ces hydrates en deux catégories, d'une part ceux pour lesquels la molécule encagée est susceptible de donner une liaison hydrogène avec les molécules d'eau de la cage, d'autre part, des hydrates de sels, dont l'un des ions est encagé, l'autre fait partie de la cage. Bien que ces composés ne correspondent plus strictement à la définition des clathrates donnée précédemment, leur grande analogie structurale avec les clathrates vrais, a conduit à donner un sens moins strict au terme de clathrate, ces hydrates étant alors inclus dans la famille des hydrates de type clathrate, ou aussi appelés semi-clathrates par G.A. JEFFREY (3).

Nous citerons parmi les hydrates de sels à structure clathrate les sels de tétraalkylammonium que nous étudierons plus précisément par la suite ; les radicaux alkyl peuvent être très volumineux, par exemple l'hydrate $({}_{n}C_4H_9)_4 \overset{+}{N}F^{-}$, 32,8 H_2O a une structure typiquement clathrate, les quatre chaînes butyl occupant quatre cages allongées (4). L'anion peut être aussi l'espèce encagée par exemple l'hydrate $PF_6^{-}\ \overset{+}{H}$, 6 H_2O (5) est semblable à l'hydrate $N(CH_3)_4^{+}\ OH^{-}$, 5 H_2O (6) ; l'ion volumineux occupe une cage alors que l'ion de signe opposé fait partie du réseau d'eau constituant celle-ci.

Les hydrates tels que la molécule encagée est engagée dans une ou plusieurs liaisons hydrogènes avec l'eau,présentent des structures s'écartant d'autant plus du réseau clathrate que ces liaisons sont nombreuses. Si, dans le cas des amines aliphatiques, on observe des cages très déformées (1), dans le cas de la pipérazine qui présente deux liaisons hydrogène, on observe plutôt un réseau en feuillets d'eau (8). Enfin, dans le cas de l'hexaméthylène tétramine, bien qu'on observe trois liaisons hydrogène par molécule, la molécule presque sphérique est également dans une cage d'eau (5). Il semble que certains alcools et cétones forment également des hydrates riches en eau dont la structure est voisine de celles des hydrates d'amines.

DYNAMIQUE DES MOLECULES ENCAGEES ET DU RESEAU HÔTE

Pour le physicochimiste, l'étude de la dynamique des molécules encagées est le principal intérêt de ces composés. Parmi les nombreuses études qu'ont suscité les clathrates, les plus fructueuses ont été celles de la chaleur spécifique. En effet, dans le cas des clathrates de l'hydroquinone, l'analyse de la chaleur spécifique globale a permis de montrer que les molécules encagées pouvaient être considérées comme des rotateurs sphériques faiblement empêchés (10). J.H. VAN DER WAALS et PLATTEEUW (11), après avoir calculé les sommes d'états des molécules encagées, montrèrent que des potentiels de LENNARD-JONES peuvent rendre compte dans des cas simples du potentiel à l'intérieur de la cage.

Dans le cas de composés polaires, les études diélectriques ont également pu montrer dans le cas des clathrates d'hydroquinone que les molécules de méthanol ou de cyanure de méthyle occupent une orientation privilégiée dans la cage, contrairement à des molécules plus petites qui se réorientent rapidement (12). Dans le cas des hydrates, les travaux les plus nombreux sont réalisés par D.W. DAVIDSON et coll (13) ; toutefois, ils portent essentiellement sur les mouvements des molécules d'eau.

Les études par infrarouge des molécules encagées ont également été nombreuses, toutefois, les résultats sont peu substantiels, les quelques vibrations de la molécule encagée étant difficilement séparées de celles de la cage.

Enfin, les études par R.M.N. de tels composés devraient permettre de préciser les paramètres du mouvement des molécules encagées. Toutefois, lorsque nous avons commencé notre étude, les seuls résultats acquis concernaient la dynamique de molécules d'alcanes dans des adducts d'urée et de thiourée (14) et la dynamique de molécules fluorées dans des cages d'hydroquinone (15). L'étude

des clathrates d'hydroquinone est en effet rendue très délicate pour deux raisons : d'une part,il est très difficile d'obtenir une cage d'hydroquinone totalement deutériée, ceci implique la séparation sur le spectre global des contributions des protons de la cage et de ceux des molécules encagées ; d'autre part, le taux des protons encagés dans de telles structures est très faible par rapport au nombre total des protons du système ; les rares études connues jusqu'à ce jour reflètent bien ces difficultés (16).

Au contraire, dans le cas des hydrates, ces deux difficultés sont éliminées ; en effet, il est facile d'éliminer le signal des protons de la cage en utilisant systématiquement l'eau lourde. D'autre part, les cages des hydrates sont suffisamment grandes pour accueillir des molécules à nombre de protons élevé, en outre, le taux d'occupation des cages est élevé et souvent voisin de la quantité stoechiométrique. On pouvait donc espérer détecter un signal dû aux protons des molécules encagées sans trop de difficultés. Ces déductions se sont avérées correctes puisque D.W. DAVIDSON et coll (17) puis C.A. Mc DOWELL et coll (18) ont observé avant nous le spectre des molécules encagées.

L'étude des hydrates présente donc plusieurs avantages quant à l'étude des espèces encagées; elle permet en outre d'aborder le problème de la dynamique des molécules d'eau. Ces avantages doivent être cependant nuancés car ces hydrates sont parfois de préparation assez délicate, et leur point de fusion, inférieur à la température ambiante, en rend la manipulation peu aisée. Ces raisons expliquent d'ailleurs le peu de travaux publiés sur ces composés.

Nous présenterons ici les résultats des études entreprises par R.M.N. sur l'hydrate de triméthylamine et sur l'hydroxyde de tétraméthylammonium.

ETUDE DE L'HYDRATE DE TRIMETHYLAMINE

La molécule de triméthylamine forme un hydrate riche en eau de structure clathrate, toutefois ce clathrate présente la particularité que la molécule encagée est liée par liaison hydrogène aux molécules d'eau de la cage. La structure cristalline déterminée par PANKE (19) correspond à la formule 4 $N(CH_3)_3$, 41 H_2O, elle est constituée d'un assemblage de demi dodécaèdres pentagonaux reliés par des molécules supplémentaires. Deux types de polyèdres irréguliers possédant 14 et 15 faces sont ainsi engendrés et sont occupés par les molécules d'amine.

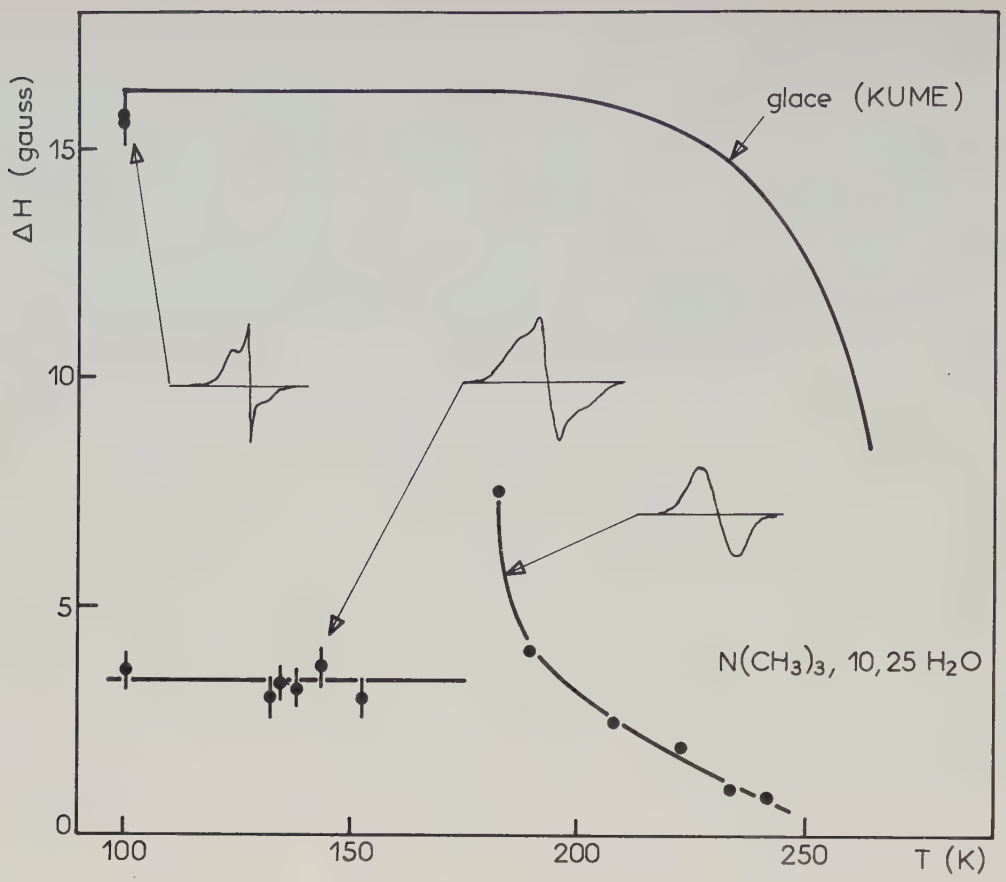
I - PREPARATION DES CLATHRATES

Afin de permettre une interprétation plus aisée des résultats de R.M.N., nous avons préparé à la fois l'hydrate normal et l'hydrate deutérié. Ces clathrates sont obtenus par cristallisation à + 1° C à partir d'une solution des deux constituants en quantité stoechiométrique. Les cristaux sont séparés et séchés, puis broyés à - 15° C. Dans le cas de l'hydrate lourd, nous avons manipulé en boîte sèche.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur la figure I-1, nous avons rassemblé les résultats obtenus sur les deux hydrates par R.M.N. large bande.

On constate d'abord que, dans le cas du clathrate $N(CH_3)_3$, 10,25 D_2O, on observe dans de bonnes conditions le signal des protons des molécules encagées. La largeur de cette raie est constante dans tout le domaine d'étude, toutefois aux températures inférieures à 150 K, le second moment commence à croître pour atteindre 6 G^2 à 100 K. Au contraire, aux températures élevées, la raie est



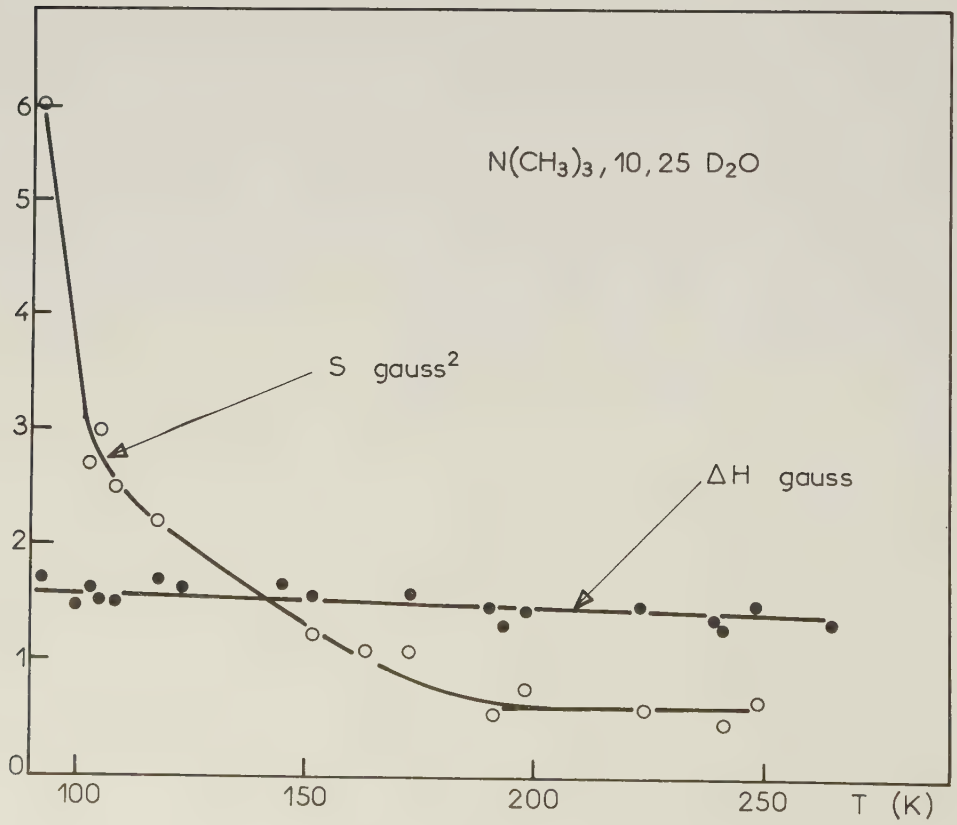


Figure I-1 : Largeurs de raies et second moment du clathrate de triméthylamine.

gaussienne, son second moment est constant S = 0,6 G^2.

Dans le cas de l'hydrate $N(CH_3)_3$, 10 H_2O, on attend donc deux raies différentes, l'une due aux protons des molécules encagées doit avoir des paramètres comparables à ceux que nous avons décrits précédemment, l'autre due aux protons des molécules d'eau pour laquelle on attend une variation de la largeur de raie proche de celle de la glace représentée sur la figure I-1. Comme on peut le voir sur la même figure, nous n'avons pu déceler qu'une seule raie dans le domaine de température étudié, cette raie est donc une raie moyenne. Cependant, aux plus basses températures, on distingue bien les deux raies attendues, l'une dont la largeur $\Delta H \simeq 15,5 \pm 1,5$ G est voisine de celle de la glace, l'autre plus fine $\Delta H \simeq 3,4$ G ± 0,3 G. Lorsque la température croît, on ne discerne plus que la raie fine de largeur constante, celle-ci est donc la raie des protons de la molécule encagée.

Au contraire, la raie de l'eau, large à basse température, se rétrécit lorsque la température croît, on ne peut plus alors la séparer de la raie fine, ce qui explique l'observation d'une raie unique : à partir de 180 K, les deux raies ont des largeurs comparables, la largeur moyenne diminue alors de façon monotone au fur et à mesure que la raie de l'eau s'affine.

De 200 à 250 K, nos résultats sont tout à fait en accord avec ceux de BROWSTEIN, DAVIDSON et FIAT (17) tant pour l'hydrate normal que pour l'homologue deutérié.

III - MOUVEMENTS DES MOLECULES ENCAGEES

Le second moment des molécules encagées se décompose ainsi :

$$S = S_1 + S_{2\ \text{encagé-cage}} + S_{2\ \text{encagé-encagés}}$$

La différence importante entre les valeurs observées sur les hydrates normal et deutérié représente la contribution $S_{2\ \text{encagé-cage}}$, en effet, on peut supposer que cette contribution est presque annulée dans le cas d'un réseau deutérié, les interactions magnétiques dipolaires $N(CH_3)_3 \ldots D_2O$ étant très faibles, en général $S_2 \simeq 0,1\ G^2$.

Le second moment de la molécule de triméthylamine, lorsqu'elle est rigide, est élevé $S_1 = 24,7\ G^2$, la réorientation des groupes méthyles conduit à $S_1 = 7,5\ G^2$. Enfin, si on admet un mouvement des protons par rapport aux axes C_3

des groupes méthyles et C'_3 moléculaire, on obtient $S_1 = 1,1\ G^2$. Toutes ces valeurs sont déjà largement supérieures à la valeur observée, la molécule de triméthylamine n'est donc pas fixe dans la cage bien que chacune des molécules encagées soit liée par liaison hydrogène à une molécule d'eau de la cage.

D'après les données cristallographiques, on sait que la symétrie élevée de la maille n'est possible que grâce au désordre à la fois des molécules encagées et des molécules d'eau auxquelles ces molécules sont liées. Puisque tous les mouvements possibles d'une molécule encagée mais liée à une molécule d'eau fixe sont insuffisants à rendre compte des résultats observés, nous en concluons que le désordre observé par radiocristallographie est un désordre dynamique : dans chaque cage, l'axe ternaire de la molécule de triméthylamine n'est pas fixe mais est désordonné.

La structure possède deux types de cages : pour les unes à 14 faces, il existe un axe d'ordre 6, la molécule NMe_3 occupe dans le cas d'un désordre dynamique 6 orientations équiprobables, ce nouveau mouvement par rapport à l'axe A_6 du cristal, qui fait un angle de 33° avec l'axe ternaire moléculaire, entraîne une réduction du second moment par un facteur $\rho \simeq 0,3$. Les cages à 15 faces possèdent un axe ternaire orthogonal à celui de la molécule $N(CH_3)_3$, l'acquisition du désordre par rapport à l'axe du cristal conduit à une réduction du second moment par un facteur $\rho = 0,25$.

Etant donné que les cages à 15 faces sont deux fois plus nombreuses, le second moment intramoléculaire est donc : $S_1 = 0,3\ G^2$.

Le calcul de la contribution $S_{2\ NMe_3-NMe_3}$ pour les deux types de cages montre que cette valeur est faible : $S_2 \simeq 0,3\ G^2$.

Le second moment total est donc : $S \simeq 0,7\ G^2$, valeur tout à fait comparable à celle observée : $S = 0,6\ G^2$.

Aux basses températures, le second moment croît ; la valeur limite observée de $6\ G^2$ montre que non seulement les molécules ont alors une orientation unique dans leur cage, mais qu'en outre, le mouvement par rapport à l'axe ternaire moléculaire devient lent.

IV - MOUVEMENT DES MOLECULES D'EAU DE LA CAGE

Aux plus basses températures d'étude, la largeur de la raie de l'eau est de 15,5 G, on peut donc penser que les molécules d'eau ne sont plus animées d'aucun mouvement de rotation.

Aux températures supérieures à 180 K, les molécules de la cage se réorientent puis diffusent, seule la superposition de ces deux mouvements pouvant conduire à des raies aussi fines que celles observées à haute température.

Nous n'avons pas cherché à déterminer une nouvelle valeur de l'énergie d'activation du mouvement des molécules d'eau puisque la raie observée est une raie moyenne. La valeur calculée par BROWNSTEIN et coll, soit 7,7 Kcal.mole^{-1} ne peut donc être qu'indicative (17).

Rappelons que si les résultats cristallographiques impliquent un désordre de position de certaines molécules, notre étude prouve que l'ensemble des molécules d'eau est concerné par le mouvement de diffusion.

ETUDE DE L'HYDRATE DE L'HYDROXYDE DE TETRAMETHYLAMMONIUM

La structure cristalline de l'hydrate $N(CH_3)_4OH,5H_2O$ déterminée par Mc MULLAN, MAK et JEFFREY (6) prouve que malgré la nature ionique du composé, on peut encore parler de clathrate. En effet, l'ion $N(CH_3)_4^+$ est au centre d'une cage qui est un octaèdre tronqué et déformé dans une direction.

Au lieu de la structure cubique possible correspondant à l'octaèdre régulier, on observe une structure orthorhombique.

I - PREPARATION DE L'HYDRATE

L'hydroxyde de tétraméthylammonium n'existe qu'hydraté. Nous avons préparé l'hydroxyde à partir des halogénures en milieu alcoolique, puis cristallisé l'hydrate à partir de la solution aqueuse, à température ambiante. La cristallisation du composé est assez délicate du fait de sa très grande solubilité ; la préparation sans précaution conduit à la prise en masse de la solution. Les manipulations sont exclusivement faites en boîte sèche sous atmosphère inerte, la solution fixe en effet rapidement le gaz carbonique et l'oxygène de l'air; il s'en suit une dégradation du produit.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Sur la figure II-1, sont rassemblées les courbes de variation de la largeur de la raie de résonance. On constate qu'en cherchant les conditions expérimentales optimales, nous avons pu résoudre deux raies distinctes dans la quasi totalité du domaine de températures explorées. L'une des raies est due aux protons de l'eau, elle est caractérisée aux basses températures par les paramètres $\Delta H = 15 \pm 1,5$ G et $S = 32,6 \pm 1$ G^2 ; lorsque la température s'élève, cette raie s'affine rapidement à partir de 180 K pour devenir très fine dès 195 K. A partir

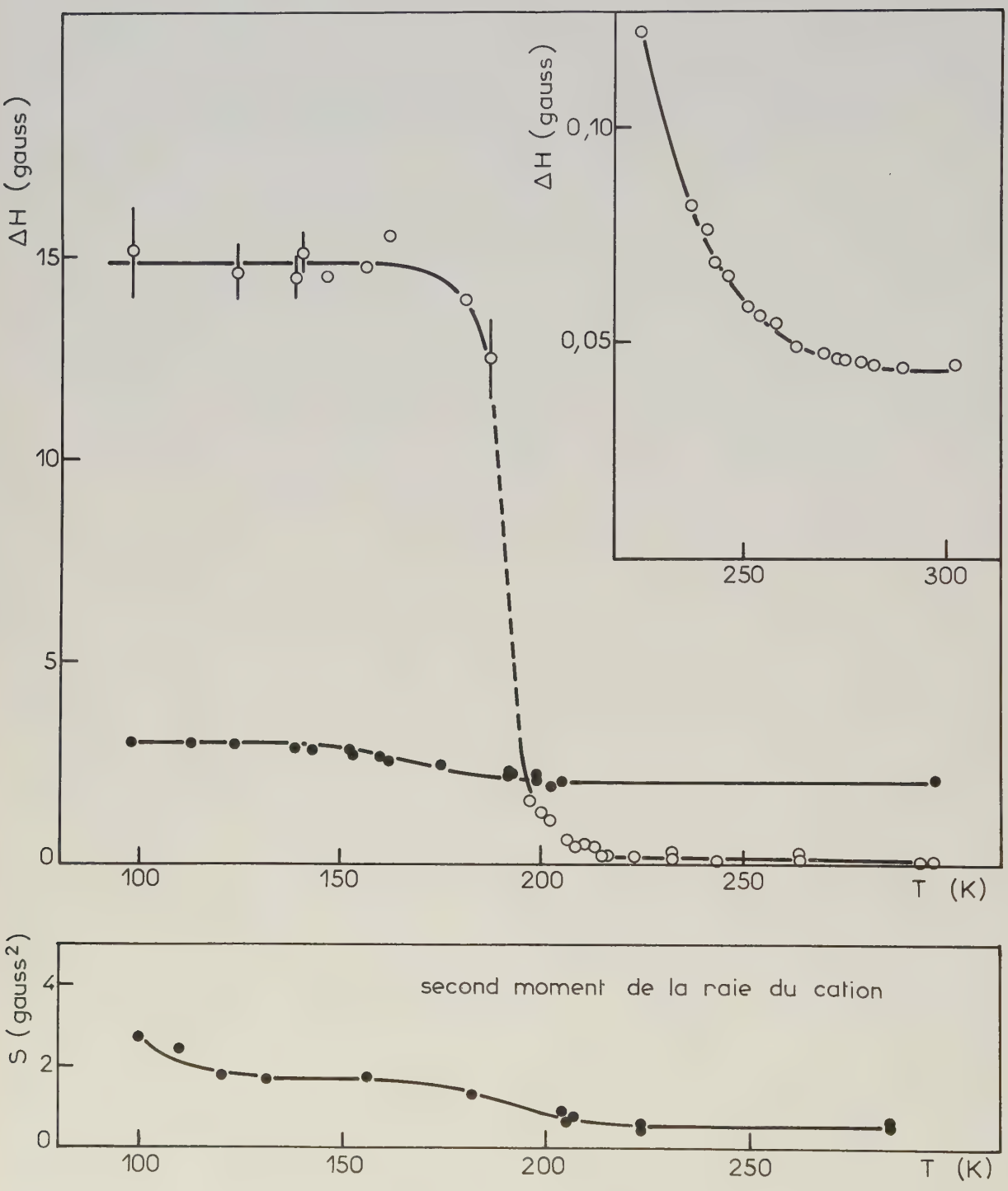


Figure II-1 : Largeurs de raies et second moment du clathrate de l'hydroxyde de tétraméthylammonium.

de 223 K, on ne peut plus l'observer avec l'appareillage de large bande, sa largeur étant trop faible. Nous avons alors mesuré la variation de la largeur de la raie à l'aide d'un appareil haute résolution : la largeur résiduelle est de l'ordre de 40 mG.

Au contraire, la deuxième raie de faible largeur même à basse température, ΔH = 3 G, s'affine peu, sa largeur à température ambiante étant ΔH = 2,1 G. Les valeurs des seconds moments correspondants 1,7 G^2 et 0,5 G^2 prouvent que cette raie est pratiquement gaussienne.

Nous attribuons donc la raie large à basse température et très fine à température ambiante aux protons des molécules d'eau. La raie plus fine dont les paramètres varient peu en fonction de la température est celle de protons du cation encagé.

III - MOUVEMENTS DES MOLECULES D'EAU

Ces molécules constituant la cage sont rigides aux basses températures comme en témoignent la largeur de raie ΔH = 15 G et le second moment mesuré S = 32,6 G^2. Cette valeur est en effet à rapprocher des valeurs comprises entre 32 et 38 G^2 observées par divers auteurs soit pour la glace (20) soit pour d'autres clathrates (21) (22).

Lorsque la température s'élève, nous observons l'affinement rapide de la raie vers 180 K. Ce rétrécissement de la raie se poursuit jusqu'à 280 K, la largeur de raie tendant vers une limite non négligeable.

Le paramétrage de cette courbe en utilisant la loi de BPP, conduit à la valeur de l'énergie d'activation $E_a \simeq 8$ Kcal $mole^{-1}$, valeur assez voisine de celle obtenue par BROWNSTEIN et coll (17) sur la triméthylamine. Elle est également comparable à celles obtenues pour d'autres clathrates (22).

IV - MOUVEMENTS DE L'ION $N(CH_3)_4^+$ ENCAGE

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce travail, le mouvement quasi isotrope du cation dans un site donné suffit à entraîner $S_1 = 0$. Seules interviennent alors les contributions intermoléculaires qui se décomposent en deux contributions $S_{2\ NMe_4 \cdots NMe_4}$ et $S_{2\ NMe_4 \cdots H_2O}$.

La première de ces contributions calculée dans l'hypothèse de la réorientation isotrope des cations vaut $S_{2\ NMe_4 \cdots NMe_4} = 0{,}45\ G^2$.

La deuxième contribution, si on admet que les protons des molécules d'eau sont fixes est : $S_{2\ NMe_4 \ldots H_2O} \simeq 1{,}84\ G^2$.

Le second moment total dans l'hypothèse d'une réorientation isotrope du cation, les molécules d'eau étant fixes, est donc :

$$S_{isotrope} \simeq 2{,}25\ G^2$$

Cette valeur est très nettement supérieure à celle observée à haute température, elle est de même plus élevée que celle obtenue aux basses températures, $S = 1{,}70\ G^2$; toutefois, cette valeur est affectée d'une incertitude importante due au fait que les ailes de la raie ne sont pas détectées mais noyées dans la raie due aux protons de l'eau. Nous pensons donc que, malgré l'écart de $0{,}5\ G^2$ entre ces deux valeurs, l'ion tétraméthylammonium est animé d'un mouvement quasi isotrope aux plus basses températures.

Deux possibilités apparaissent pour interpréter les seconds moments plus faibles observés aux températures plus élevées: soit un mouvement de diffusion des cations, soit un mouvement de diffusion des protons de l'eau; ces deux mouvements peuvent en effet conduire au même résultat, diminuer ou annuler les contributions intermoléculaires.

Le mouvement de translation des cations est limité, s'il existe, à une oscillation dans la cage; un tel mouvement, compte tenu de la taille de l'ion et de celle de la cage, a nécessairement une très faible amplitude; il est donc insuffisant à expliquer la diminution observée sur le second moment.

Au contraire, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent, les molécules d'eau diffusent et se réorientent rapidement dès 180 K, vers 220 K ces mouvements sont totalement acquis. On doit donc penser que la diffusion des protons des molécules d'eau est telle que les interactions magnétiques entre ces protons et ceux de l'ion encagé sont complètement annulées. Dans ce cas, la seule contribution au second moment est $S_{2\ N(CH_3)_4 \ldots N(CH_3)_4}$, d'où :

$$S_{calculé} = 0{,}45\ G^2$$

valeur en excellent accord avec la valeur observée $S = 0{,}50 \pm 0{,}05\ G^2$.

Remarquons que cet effet de diffusion des molécules de la cage sur le spectre des protons encagés n'a jamais été observé par ailleurs. Ceci peut être dû à deux causes; la première est qu'en général la diffusion rapide de l'eau ne se produit qu'au voisinage de la fusion, les clathrates fondent généralement

avant que le mouvement de diffusion n'ait acquis une fréquence importante. Au contraire, dans ce cas, bien que l'eau diffuse à partir de 200 K, le produit ne fond et ne se décompose qu'à 336 K.

Une autre raison de cette particularité est que 10 % des protons de l'eau appartiennent à des molécules d'eau non tétracoordonnées ; le mouvement des protons est donc favorisé par ce nombre élevé de sites libres.

CONCLUSION

L'étude de deux hydrates de type clathrate a montré que le spectre de l'espèce encagée de ces composés est détectable dans de bonnes conditions.

Bien que la molécule de triméthylamine soit liée par liaison hydrogène aux molécules de la cage, elle est désordonnée en orientation dans la cage jusqu'à 100 K.

L'ion tétraédrique $N(CH_3)_4^+$ est lié par liaison ionique à l'anion OH^-; toutefois, la charge anionique est répartie sur la cage, le cation se réoriente de façon quasi isotrope jusqu'à la plus basse température d'étude.

Cette grande liberté des molécules encagées prouve que ces hydrates, bien qu'ils ne soient plus des clathrates au sens strict, peuvent bien être considérés encore comme des clathrates, les molécules encagées étant libres.

La recherche de clathrates dont la molécule encagée est bloquée, nous a conduit à étudier les clathrates pour lesquels la molécule encagée est plus liée. Par exemple, dans le cas de la pipérazine, molécule mettant en jeu deux liaisons hydrogène avec la cage, bien que l'hydrate soit riche en eau, la molécule piégée est fixe dans la cage même à température ambiante. Le spectre de l'hydrate deutérié est particulièrement délicat à obtenir du fait que la raie de résonance est large et le temps de relaxation T_1 très long.

D'autre part, dans le cas d'autres hydrates de tétraméthylammonium, par exemple le sulfate, $[N(CH_3)_4]_2\ SO_4,\ 4\ H_2O$, le caractère salin est beaucoup plus net, il n'existe plus alors de cages mais des colonnes de molécules d'eau autour des anions et des cations. Aux basses températures, on observe alors pour le cation le spectre du réseau rigide, ceci prouve que les barrières de potentiel d'empêchement à la libre rotation sont plus élevées.

L'étude par R.M.N. constitue donc un bon test pour montrer que certains hydrates classés par JEFFREY et coll. (2) parmi les clathrates à partir de critères strictement structuraux, présentent également la caractéristique d'une mobilité importante des espèces encagées comme c'est le cas pour les clathrates vrais de structure hydrate de gaz que nous avons étudiés par ailleurs (22).

- Partie III -

ETUDES PAR R.M.N. DE QUELQUES DIMETHONIUMS GANGLIOPLEGIQUES ET CURARISANTS

La synapse constitue la jonction de deux neurones, elle comprend les terminaisons des nerfs afférent et efférent, et un espace intercellulaire. On utilise aussi ce même terme pour désigner les jonctions neuromusculaires, la synapse est alors constituée de la membrane du nerf afférent, de la biophase et de la plaque motrice du muscle.

Un agent ganglioplégique bloque la transmission de l'influx nerveux aux jonctions nerf-nerf.

Un agent curarisant a le même effet au niveau des jonctions nerf-muscle.

Chapitre I

PROPRIETES PARTICULIERES DES DIMETHONIUMS

I - MECANISME DE CONDUCTION DE L'INFLUX NERVEUX AU NIVEAU DES SYNAPSES - PROPRIETES DES MOLECULES POSSEDANT UN GROUPE POLAIRE AMMONIUM QUATERNAIRE

On admet actuellement que le passage de l'influx nerveux au niveau des synapses se fait par l'intermédiaire de petites molécules ; l'acétylcholine (Ach) est l'un des plus importants de ces médiateurs chimiques qui jouent le rôle de transport de l'influx dans l'espace intercellulaire.

On peut penser qu'au niveau de chaque terminaison nerveuse de petites quantités d'acétylcholine sont stockées dans des vésicules, le médiateur étant libéré lorsque le potentiel d'action atteint la terminaison. L'Ach franchit alors la biophase pour se fixer sur le nerf efférent (ou la plaque motrice d'un muscle) où elle déclenche un nouveau potentiel d'action. L'action d'une enzyme, l'acétylcholinestérase (Ach E) est alors nécessaire pour faire cesser l'action de l'Ach qui conduirait à la dépolarisation permanente et au blocage de la synapse. L'enzyme transforme donc rapidement par hydrolyse l'Ach en choline inactive (1).

L'importance capitale du médiateur dans ce processus a justifié le fait que de nombreuses recherches aient été entreprises afin de connaître les particularités chimiques de ces composés. On sait que le groupe polaire $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ est nécessaire, sa modification conduit à la perte d'activité ; de même, des études nombreuses ont permis de se faire une idée de la conformation optimale du médiateur, en particulier des positions et orientations respectives du groupe polaire et du groupement carbonyle (2, 3).

Une bonne connaissance du médiateur est en effet nécessaire car il a fallu attendre 1971 pour que MEUNIER, HUCHET, BOQUET et CHANGEUX (4) isolent le site récepteur de l'Ach. Toutefois, on ne sait toujours pas quelle est la nature exacte de ce site, ni quelles sont les forces qui conduisent à l'interaction médiateur-site récepteur. Enfin, on ne connait toujours pas quel est le processus élémentaire de création du potentiel d'action.

On sait donc que les composés possédant un groupe polaire ammonium quaternaire possèdent des propriétés tout à fait particulières quant à leur action sur le système nerveux.

En effet, en plus de tous les composés cholinergiques de formule apparentée à celle de l'Ach, de petites molécules très simples sont actives. Par exemple l'ion tétraméthylammonium est connu pour ses propriétés ganglioplégiques, il mime l'action de l'Ach, mais n'étant pas hydrolysable, son interaction avec le récepteur est durable, il s'ensuit une dépolarisation permanente (5). L'ion tétraéthylammonium agit de façon voisine par compétition avec l'Ach, son action est particulièrement efficace au niveau des noeuds de RANVIER (6).

D'autre part, les cations asymétriques $R\overset{+}{N}(CH_3)_3$, où R est une chaîne alcane à nombre de chaînons variable, ont une activité muscarinique qui varie de façon importante lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne R, les composés à chaîne courte ayant des propriétés bloquantes qui progressivement disparaissent pour laisser place, lorsque la chaîne dépasse 7 atomes de carbone à des composés à action stimulante. ARIENS puis BELLEAU (7) ont tenté de relier ces propriétés à une plus ou moins grande stabilité des complexes molécule active-récepteur, ici l'Ach E.

Enfin, les composés présentant au moins deux groupes cationiques séparés par une chaîne ont des propriétés soit ganglioplégiques soit curarisantes, suivant les caractéristiques de la chaîne aliphatique.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux diméthoniums, parmi lesquels la série des composés :

$$(CH_3)_3\overset{+}{N} - (CH_2)_n - \overset{+}{N}(CH_3)_3,\ 2\ X^-$$

est la plus caractéristique.

II - PARTICULARITES DES PROPRIETES BLOQUANTES DES DIMETHONIUMS

Cette série de composés présente deux faits essentiellement intéressants. La molécule est constituée de deux parties très différentes, deux groupes polaires $|N(CH_3)_3|^+$ et une chaîne aliphatique. Ces molécules qui agissent comme on l'a vu précédemment dans le milieu intercellulaire, donc essentiellement aqueux, sont chimiquement très simples et très peu réactives. On sait d'ailleurs qu'étant trop volumineuses, elles ne peuvent pas pénétrer dans la cellule nerveuse, elles agissent donc au contact de la membrane nerveuse ;

après fixation au niveau des synapses, la molécule est éliminée à la longue, mais intacte (8).

Ces molécules, qui agissent telles qu'on les injecte, se fixent préférentiellement sur les sites récepteurs de l'Ach de la plaque motrice ou du nerf efférent. Elles miment l'action de l'Ach, mais n'étant pas hydrolysables, leur action est durable ; une brève phase d'excitation est suivie d'une dépolarisation permanente, le muscle ou le nerf deviennent alors inexcitables. Ceci se traduit par les paralysies flaccides bien connues.

D'autre part, on sait depuis longtemps (9) (10) que la seule variation du nombre "n" des chaînons méthyléniques suffit à provoquer des variations spectaculaires de l'activité. Celle-ci passe en effet par des maximums très marqués pour des valeurs particulières de n. La figure I-1 montre que l'on obtient un maximum très net lorsque n = 5 à 6, les molécules correspondantes sont alors de puissants ganglioplégiques de synthèse.

L'addition de nouveaux groupes méthyléniques fait disparaître toute activité, mais lorsque n = 10 on obtient l'un des plus puissants curarisants de synthèse, le décaméthonium.

Enfin, lorsqu'on allonge à nouveau la chaîne, après avoir observé une très nette diminution de l'activité, on obtient un nouveau maximum pour n = 18. Le produit est alors à la fois curarisant et ganglioplégique.

On constate donc que le nombre de chaînons de la chaîne aliphatique est un paramètre très caractéristique de l'activité de ces composés. Lors de notre étude de ces composés, nous ne ferons varier que ce paramètre, aussi conviendrons-nous de symboliser dans les chapitres suivants chaque méthonium par le nombre "n" de chaînons méthyléniques de sa chaîne.

III - EVOLUTION DES IDEES CONCERNANT LE MODE D'ACTION DES DIMETHONIUMS

La réflexion sur ces propriétés conduit naturellement les biologistes à penser que les méthoniums se fixent sur un site récepteur. L'analyse des propriétés de la molécule active les amène à définir les propriétés "complémentaires" du site. La molécule active est un bication ; la perte de la charge de l'azote par passage aux amines tertiaires conduit en effet à la perte de l'activité. Le site récepteur doit donc être constitué de deux sites anioniques, ceux-ci peuvent être des anions carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques.

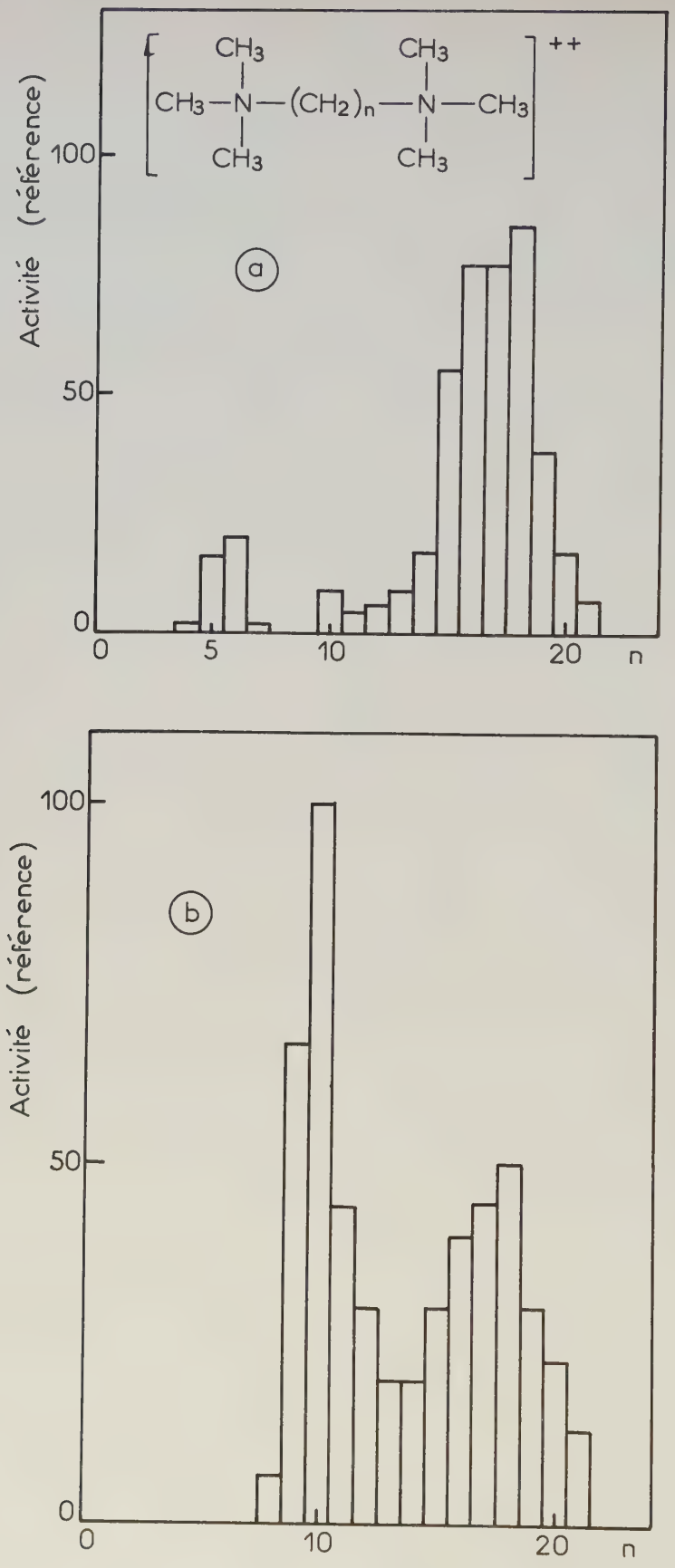


Figure I-1 : Activité bloquante des diméthoniums

a - sur les ganglions supérieurs du cerveau du chat

référence activité = 100 pour l'hexadécaméthylène bis éthonium (11)

b - sur le muscle du tibia du chat (11).

D'autre part, le nombre de chaînons méthyléniques nécessaires à l'activité maximale étant crucial, l'idée de distance optimale entre les deux groupes polaires s'impose, la taille des molécules actives permet alors de définir le moule accepteur de cette molécule que serait le site récepteur.

Depuis longtemps, beaucoup d'auteurs, de CLARK (1937), ARIENS (1954), PATON (1966), CHEYMOL (1969)(12a), proposent des schémas d'interaction entre la molécule active et son récepteur tels qu'on peut les voir sur la figure I-2. On constate que ces modèles sont tributaires de notre connaissance de la structure de la membrane, il serait donc intéressant de tenir compte des derniers modèles proposés à ce sujet (12b).Aussi, puisqu'il est difficile d'isoler le site actif, beaucoup de travaux ont-ils été entrepris pour mieux connaître les facteurs influençant l'activité, ces travaux ont donné lieu à l'étude d'un très grand nombre de produits de synthèse construits à partir du squelette des méthoniums. On a successivement fait varier la nature et l'encombrement des groupes polaires, la longueur, les substituants et même la nature des chaînons de la chaîne (13).

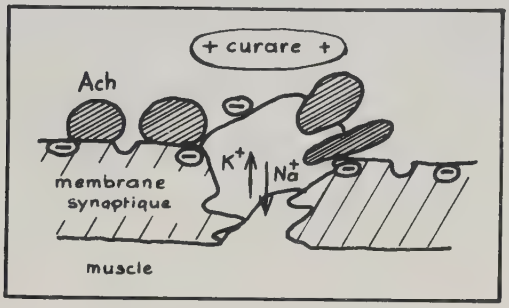
Une autre voie d'étude était de tenter de préciser les caractéristiques physicochimiques de ces composés, en particulier la conformation de ces molécules, et la nature des forces que ces molécules peuvent mettre en jeu. La connaissance des particularités physicochimiques de ces molécules actives est sûrement une étape importante dans la compréhension de leur mode d'action au niveau du système nerveux.

Le premier, E.W. GILL (14) pose clairement le problème concernant la conformation de ces composés et montre par le calcul, en ne tenant compte que des barrières de réorientation entre chaînons semblables et de la répulsion électrostatique entre les deux têtes polaires, que la longueur la plus probable des chaînes à 6 et 10 méthylènes est à peine plus faible que celle correspondant à la chaîne bloquée en position trans.

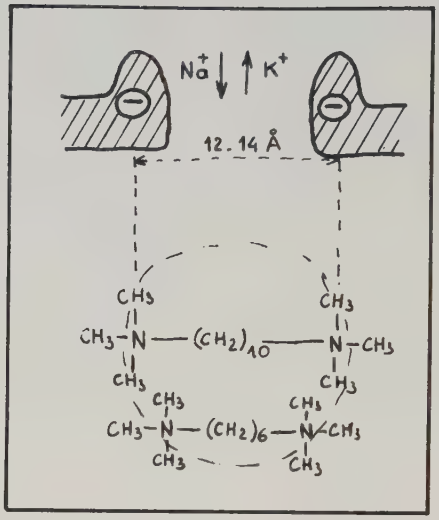
L'étude radiocristallographique de ces composés a permis à F.G. CANEPA (15), K. LONSDALE, H.L. MILLEDGE et L.M. PANT (16) de montrer que dans le cristal tous les méthoniums sont caractérisés par des molécules totalement allongées, la chaîne aliphatique étant bloquée en configuration trans.

En outre, ces études ont montré que l'atome d'azote n'était fortement lié à aucun autre atome, les plus courtes distances intermoléculaires sont en effet, soit des distances $CH_3 \cdots X^-$, soit des distances $CH_2 \cdots CH_3$. K. LONSDALE et coll. en concluent que l'essentiel des forces assurant la cohésion du cristal serait des contacts de VAN DER WAALS nombreux entre groupes CH_3 et groupes CH_2 des molécules voisines. A partir de leurs observations cristallographiques, ces auteurs proposent une corrélation entre l'activité bloquante de ces composés et leur aptitude

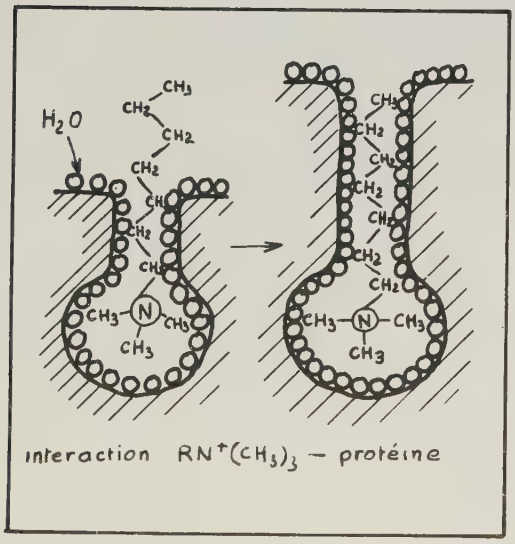
Marsh 1951



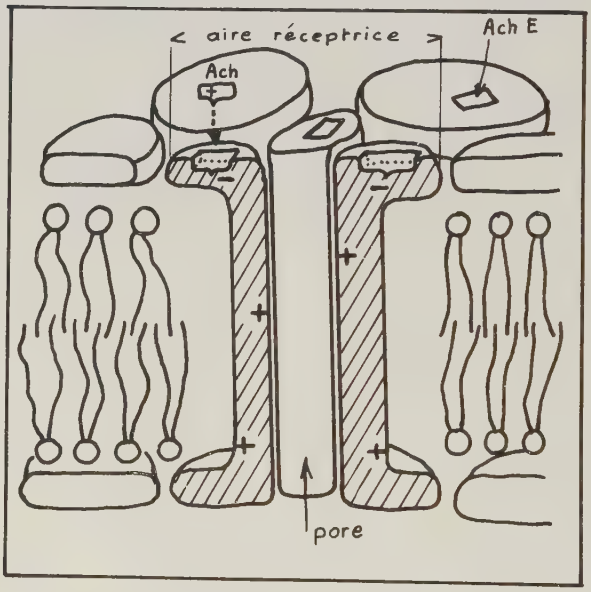
Cheymol 1969



Waser 1959



Belleau 1965



De Robertis 1971

Figure I-2 : Modèles d'interaction entre les agents actifs et le site récepteur.

à donner des liaisons de VAN DER WAALS dans le cristal (17).

Enfin, l'ensemble du problème de la liaison des groupes ammonium quaternaire a été repris par J. DANGOUMAU, Y. BARRANS et R. GAY (18). Pour ces auteurs, l'acte primaire serait la fixation du groupe $-\overset{+}{N}(CH_3)_3$ par un tripode de liaisons entre les groupes méthyles et un récepteur électronégatif. En effet, les études fines par cristallographie de séries de méthoniums et de composés dérivés de la carbamoylcholine, conduisent Y. BARRANS (19) à penser que la charge portée par l'azote est partiellement délocalisée au niveau des groupes méthyles.

Les résultats physicochimiques connus actuellement ont été obtenus à partir d'études à l'état solide cristallisé. Aussi, les conclusions qu'on peut en tirer souffrent-elles d'une objection que font les biologistes : ces molécules sont essentiellement flexibles, leur conformation doit être sensible au milieu, il est donc possible que des conclusions sûres à l'état solide ne s'appliquent plus dans le milieu réactionnel de ces molécules.

IV - CONCLUSION

Deux problèmes demeurent encore nettement posés, d'une part, quelle est la nature des interactions entre la tête polaire et le récepteur, d'autre part, quelle est la conformation de ces molécules lorsqu'elles agissent. En effet, la confirmation des idées concernant le parallèle entre activité et longueur de chaîne implique que l'on obtienne des données expérimentales plus sûres quant à la conformation des chaînes aliphatiques.

Afin d'apporter quelques éléments nouveaux à ces problèmes, nous développerons une étude à l'état solide concernant la dynamique des molécules ; en particulier la R.M.N. nous permettra de préciser les mouvements du groupe polaire.

D'autre part, on peut espérer que l'étude des mêmes composés en solution aqueuse par R.M.N. haute résolution apportera des éléments nouveaux quant à la conformation des chaînes dans un milieu plus proche de leur milieu d'action, faute de pouvoir les étudier "in situ".

Enfin, la synthèse de ces résultats nous permettra de proposer une relation entre l'activité bloquante et les propriétés physicochimiques de ces composés.

Chapitre II

ETUDE DES MOUVEMENTS A L'ETAT SOLIDE DANS LE PENTA ET LE DECAMETHONIUM PAR R.M.N. LARGE BANDE

I - INTRODUCTION

L'étude des diméthoniums par R.M.N. large bande à l'état solide conduit à l'analyse d'un spectre composite ; en effet, dans le cristal, on peut différencier trois types de protons dont les mouvements sont différents.

Ces composés cristallisent soit avec 2 molécules d'eau par molécule de méthonium pour les composés à nombre de groupes méthyléniques impairs, soit avec seulement 1/4 de molécule d'eau pour les composés pairs (19). Dans tous les cas, le pourcentage de protons de l'eau par rapport au nombre total de protons est faible.

D'autre part, on distingue nettement les groupes CH_3 des groupes polaires, et les groupes méthylènes de la chaîne aliphatique du bication.

Nous avons étudié deux termes de la série, le décaméthonium (C_{10}) et le pentaméthonium (C_5), le taux des différents types de protons varie de l'un à l'autre :

- pour le dibromure depentaméthonium qui cristallise avec 2 molécules d'eau par maille (Z = 8), le système est constitué de la façon suivante : 0,5 protons H_2O pour 10 protons CH_2 et 18 protons CH_3 ; les protons des groupes polaires donnent la principale contribution au spectre.

- pour le dibromure de décaméthonium qui cristallise avec 2 molécules d'eau par molécule, le système est constitué de 4 protons H_2O pour 20 protons CH_2 et 18 protons CH_3.

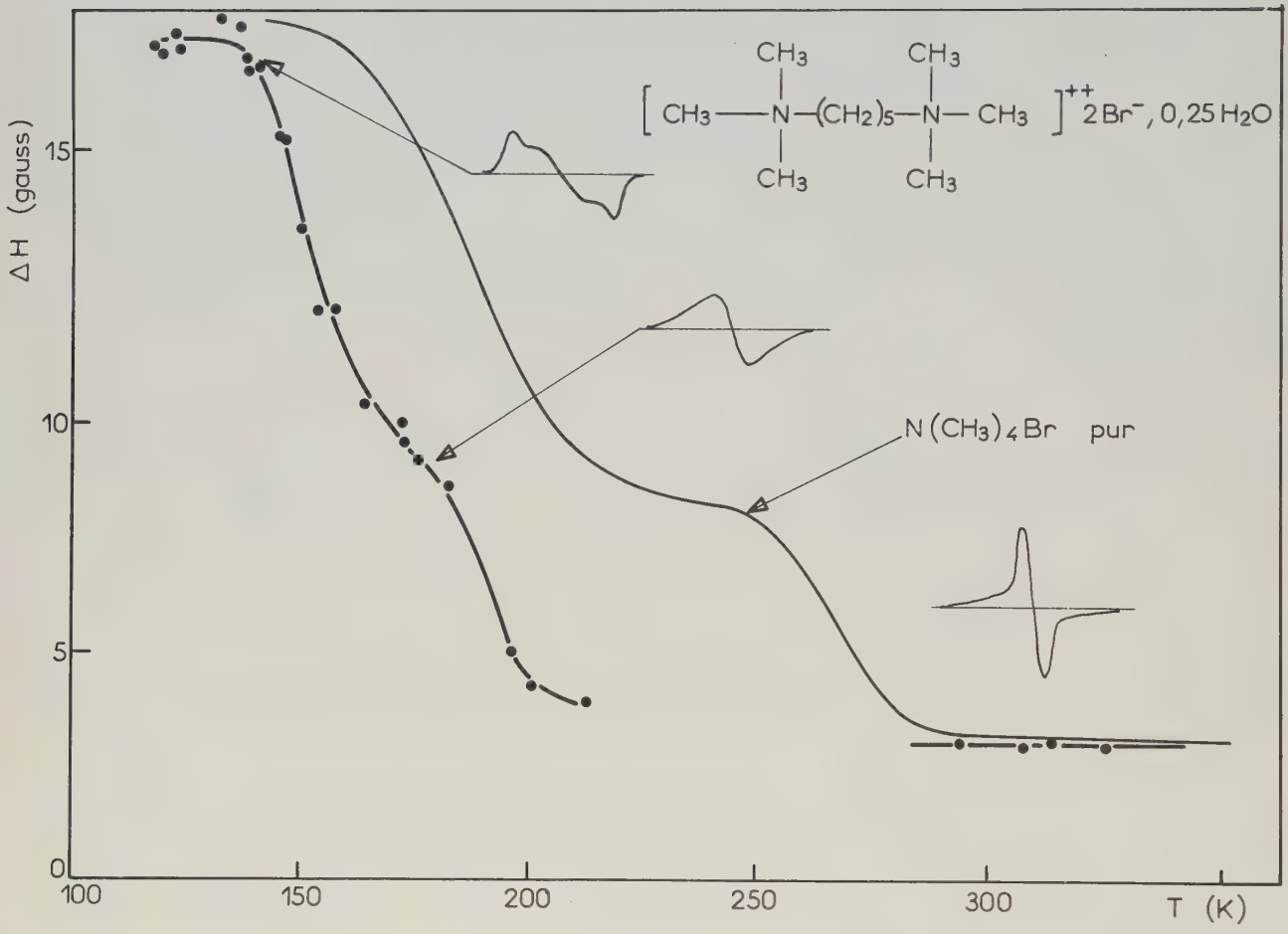


Figure II-1 : Variation de la largeur de raie du bromure de pentaméthonium.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La courbe de variation de la largeur de la raie des protons du pentaméthonium (C_5) en fonction de latempérature est représentée sur la figure II-1. Nous avons porté la largeur de la raie prise entre les seuls extremums résolus sur la dérivée première du spectre, elle correspond à une raie globale due à la superposition des raies des protons de l'eau, des groupes méthyles du groupe cationique et des groupes méthylènes de la chaîne.

Sur la figure II-1, nous avons également reporté la courbe de variation de la largeur de la raie des protons des groupes méthyles de $N(CH_3)_4Br$. On constate une évolution tout à fait semblable des deux courbes, à un décalage en température près. On peut donc penser que la variation de largeur de raie observée dans le cas du pentaméthonium, bien qu'elle corresponde à une largeur de raie moyenne, est essentiellement celle dela composante à la raie globale due aux groupes méthyles des groupes polaires.

A basse température, on observe un palier, en absence de saturation du signal la raie est structurée, tout à fait comparable à celle des halogénures de tétraméthylammonium lorsque les groupes méthyles sont rigides.

Aux températures croissantes, la largeur de raie diminue rapidement dès 138 K ; vers 180 K, on note une nette diminution de la pente de la courbe sans que pour autant on observe de palier net.

Après une nouvelle diminution de ΔH, on observe un palier qui se prolonge jusqu'à la plus haute température d'étude 326 K. Dans ce domaine de température, on note, en outre, une forme particulière de la raie. La raie intense,dont on mesure la largeur,possède des ailes très importantes qui laissent penser qu'il existe une autre raie plus large, mais non résolue. Enfin, à partir de 40° C, on observe une raie très fine, centrale, cette raie doit correspondre aux protons de l'eau devenus très mobiles. En effet, le composé se deshydrate à une température à peine supérieure.

Dans le cas du bromure de décaméthonium (C_{10}) nous n'avons enregistré que quelques spectres afin de pouvoir les comparer à ceux du pentaméthonium. Dans ce cas, en effet, la proportion des protons méthyléniques est doublée par rapport au pentaméthonium.

A basse température, on observe un spectre voisin de celui du pentaméthonium comme on peut en juger d'après les paramètres de la raie à 130 K, que nous avons portés sur le tableau II-1.

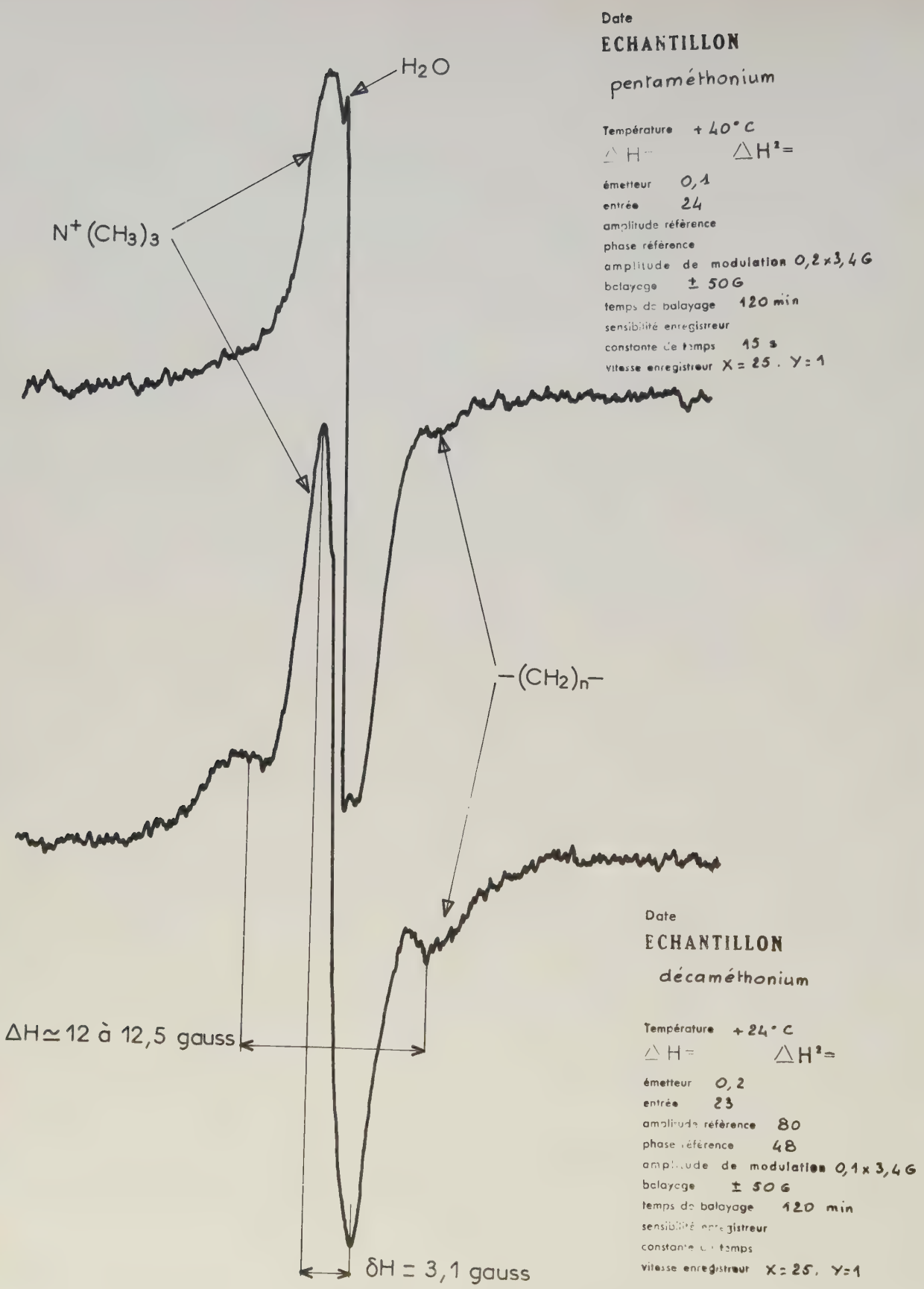


Figure II-2 : Comparaison des spectres du penta et du décaméthonium à température ambiante.

Lorsque la température croît, on observe, après un palier, une diminution rapide de la largeur de raie à partir de 143 K.

Tableau II-1

	Palier B.T.		Palier intermédiaire		Palier haute température				
	ΔH_G	S_{G^2}	ΔH_G	S_{G^2}	ΔH_f	ΔH_L	S_{global}	$S_{tête}$	S_{reste}
Penta C_5	18,4	32,7 ± 3,0	9	18,4	3,1		6,8 ± 0,7	$(1,85)_{calc.}$	∿ 16 ±
Déca C_{10}	17,5	31 ± 3			3,1	12,3	13,4 ± 1,3	1,88	∿ 18,5
$N(CH_3)_4Br$	19	32 ± 1,5	8,2	11,9	2,9			1,43	

A température ambiante, les spectres du décaméthonium peuvent être comparés à ceux du pentaméthonium; sur la figure II-2 où sont reportées les photographies de ces spectres, on remarque que deux raies sont nettement résolues dans le cas du décaméthonium. L'une est fine, sa largeur est égale à celle de la raie du pentaméthonium, l'autre est beaucoup plus large, et son aire, en première approximation, double lorsqu'on passe du penta au décaméthonium.

Nous pensons donc que cette raie plus large est due aux protons méthyléniques de la chaîne, la raie fine correspondant aux protons des groupes méthyles.

Dans un tel cas, comme nous avons vu lors de l'étude des sels de tétraméthylammonium, la raie correspondant aux groupes méthyles à haute température peut être considérée comme gaussienne. Il est raisonnable de penser qu'il en est de même dans le cas du penta et du décaméthonium.

Nous obtenons donc ainsi les grandeurs caractéristiques de la raie des groupes méthyles rassemblées dans le tableau ci-dessous :

T = 298 K	ΔH_G	$S_{observé}$	$S_{calculé}$ hyp. Gauss
$N(CH_3)_4Br$	2,9	1,43 G^2	1,51 G^2
Penta C_5	3,1 ± 0,1		1,85 G^2
Déca C_{10}	3,1 ± 0,1	1,88 G^2	1,78 G^2

S'il est relativement aisé d'obtenir les paramètres précis de la raie correspondant aux groupes polaires méthylés, il n'en est pas de même pour la raie correspondant aux protons des chaînes.

Toutefois, dans le cas du décaméthonium, on peut décomposer graphiquement la courbe expérimentale, on obtient ainsi le second moment de la raie large $S = 18,5 \pm 2\ G^2$.

Dans le cas du pentaméthonium, cette décomposition est plus arbitraire, nous avons donc calculé, par différence, le second moment de la raie large suivant la relation :

$$S_{global} = \sum_i \frac{x_i}{N} S_i \qquad i \text{ étant } CH_3,\ CH_2 \text{ et } H_2O$$

$\frac{x_i}{N}$ représente la fraction des protons identiques i, par rapport au nombre total de protons N.

On obtient alors $S_{CH_2} \simeq 16\ G^2$

Cette valeur doit cependant être considérée comme entâchée d'une erreur importante, car elle est obtenue par des différences entre valeurs expérimentales. On peut donc estimer l'erreur à $\pm 3\ G^2$.

L'ensemble des valeurs caractéristiques est présenté dans le tableau II-1.

III - INTERPRETATION DES SECONDS MOMENTS OBSERVES A BASSE TEMPERATURE

Afin de calculer les seconds moments correspondant au réseau rigide, à basse température, il faut connaître les positions précises des protons dans la maille. Faute de ces données, nous estimerons les diverses contributions à partir de situations comparables connues dans la littérature.

Nous décomposerons le second moment total sous la forme :

$$S_{global} = S_{CH_3} + S_{CH_2} + S_{CH_3 \ldots CH_2} + S_{H_2O}$$

S_{CH_3} et S_{CH_2} sont les seconds moments totaux des protons des groupes CH_3 et CH_2.

$S_{CH_3 \ldots CH_2}$ est la contribution intramoléculaire due aux couplages entre les protons CH_3 et CH_2 du bication.

S_{H_2O} est le second moment total des molécules d'eau.

Chacune des contributions étant pondérée par un facteur tenant compte du nombre de protons de chaque espèce par rapport au nombre total de protons.

La contribution due aux protons CH_3 est calculée d'après les valeurs correspondantes de $N(CH_3)_4Br$ (cf. chapitre III de la première partie), on obtient :

$$S_{1_{CH_3}} = x\ (22,5 + 2,33)\ G^2$$

où $x_{C_5} = \frac{18}{28,5}$ et $x_{C_{10}} = \frac{18}{42}$.

La valeur interionique est calculée de la même façon $S_{2_{CH_3}} = 6,4\ x$.

La contribution due aux protons de la chaîne bloquée en position trans peut être évaluée soit d'après les résultats d'ANDREW (21) concernant les paraffines soit à partir de ceux de OLF et PETERLIN concernant les polyéthylènes (23).

A partir des résultats d'ANDREW, nous obtenons $(S_1)_{CH_2} = 14,8\ G^2$ pour le pentaméthonium et $S_1 = 16,6\ G^2$ dans le cas du décaméthonium. D'après le même auteur, on peut admettre dans le cas des paraffines que $S_2 \simeq 7,8\ G^2$. Nous obtenons donc dans notre cas $S_{CH_2} = 22,6\ G^2$ et $S_{CH_2} = 24,4\ G^2$ respectivement pour les chaînes à 5 et 10 chaînons.

A partir des travaux de OLF et coll.(23), nous obtenons pour la chaîne à 10 protons méthyléniques $S_{CH_2} = 26,0\ G^2$, valeur sensiblement voisine de celle obtenue précédemment, respectivement $S_{C_5} = 32,7$ et $S_{C_{10}} = 31\ G^2$.

Ces valeurs sont également comparables à celles observées dans le cas des polyéthylènes: $S = 26\ G^2$ (23) et dans le cas du thiacyclohexane, molécule possédant 5 chaînons méthyléniques contigus $S_{obs} = 22,5$, alors que l'auteur calcule $S = 24,5\ G^2$ (24).

La contribution due aux couplages dipolaires entre les groupes CH_3 et les groupes CH_2 est une contribution intraionique. Nous l'avons évaluée à partir des interactions interméthyles calculées dans le cas de $N(CH_3)_4Br$. Nous obtenons $S_{CH_3...CH_2} = x \cdot \frac{2}{3} S'_{1\ CH_3...CH_3}$ où $S'_{1\ CH_3...CH_3}$ est la contribution intraionique interméthyles dans $N(CH_3)_4Br$. Dans les deux cas envisagés, on obtient donc :

- pour le C_5 $\quad S_{CH_3...CH_2} = 3,1\ (\frac{22}{28,5}) = 2,4\ G^2$

- pour le C_{10} $\quad S_{CH_3...CH_2} = 3,1\ (\frac{22}{42}) = 1,6\ G^2$

Enfin, nous devons tenir compte de la contribution au second moment due aux molécules d'eau du cristal. Dans le cas des hydrates de sels, on dispose d'une importante littérature essentiellement orientée vers le problème de la géométrie des molécules d'eau; on a ainsi pu montrer que celle-ci varie d'un sel à l'autre, le second moment intramoléculaire variant de 22 à 28 G^2 (25). La valeur du second moment intermoléculaire dans le cas des diméthoniums doit être élevée ; en effet, les molécules d'eau sont très proches des nombreux protons des groupes méthyles, nous avons donc choisi une valeur assez élevée S = 33 G^2 pour le second moment total rigide. Cette valeur est inférieure à celle d'hydrates riches en eau tels que les clathrates pour lesquels on observe 32 < S < 38 G^2 (cf. deuxième partie de ce travail), mais supérieure à celle observée sur des hydrates minéraux (26).

Les seconds moments globaux correspondant à la raie unique observée pour tous les protons du système sont donc :

$$S_{C_5} = \frac{18}{28,5}(31,2) + \frac{10}{28,5}(22,6) + \frac{22}{28,5}(3,1) + \frac{0,5}{28,5}(33)$$

d'où $S_{C_5} = 30,6\ G^2$

de même $S_{C_{10}} = \frac{18}{42}(31,2) + \frac{20}{42}(25) + \frac{22}{42}(3,1) + \frac{4}{42}(33)$

$S_{C_{10}} = 30,0\ G^2$

Ces valeurs sont entachées de l'incertitude liée aux calculs des interactions intermoléculaires, toutefois, elles sont en bon accord avec les valeurs observées à basse température.

IV - CAS DE LA REORIENTATION DES GROUPES METHYLES

Ce mouvement est encore une fois le premier à envisager, il n'affecte que les contributions S_{CH_3} et $S'_{CH_3 \ldots CH_2}$. La réduction du second moment est simple à calculer, la valeur de la contribution réduite de S_{CH_3} est en effet (20) :

$$S_{CH_3} = \frac{18}{28,5}(5,6 + 1,95 + 3,47) = 6,95\ G^2$$

On peut admettre que la contribution $S_{tête\text{-}chaîne}$ est réduite de la même façon que le serait une contribution entre groupes méthyles tournants, d'où :

$$S_{CH_3...CH_2} = 0,85 \times (S_{CH_3...CH_2})_{rigide} = 2,04\ G^2.$$

Les autres contributions doivent être peu modifiées, il en résulte que dans le cas du pentaméthonium, en présence des mouvements de réorientation des méthyles, on obtient :

$$S_{C_5} = 6,95 + 2,04 + 7,9 + 0,6 = 17,5\ G^2$$

Cette valeur est encore une fois en excellent accord avec les valeurs mesurées $S \simeq 18,5\ G^2$, bien que ces valeurs ne correspondent pas à un palier net des paramètres de la raie.

On peut donc interpréter la variation de largeur de raie observée par l'apparition du mouvement de réorientation des groupes méthyles; ceci est tout à fait comparable aux résultats obtenus lors de l'étude des sels de tétraméthylammonium.

V - INTERPRETATION DU PALIER HAUTE TEMPERATURE

V-1) Mouvements des groupes méthyles des groupes polaires

En poursuivant le parallèle avec les sels de tétraméthylammonium, il semble probable que le mouvement supplémentaire qui conduit à une raie fine, pour les protons du groupe polaire, soit un mouvement de réorientation de l'ensemble du groupe $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ autour de la liaison chaîne-azote.

Dans une telle hypothèse, les différentes contributions sont à nouveau réduites. D'après l'étude de $N(CH_3)_4Br$, on obtient :

$$S_{CH_3} = (0,56 + \frac{1}{4} \times 1,95 + 1,54) = 2,39\ G^2$$

$$S_{CH_3...CH_2} = (0,11 \times 3,1) = 0,34\ G^2$$

si on admet que les autres contributions ne sont toujours pas affectées, on obtient :

$$S_{C_5} = 1,51 + 0,25 + 7,9 + 0,6 = 10,26\ G^2$$

Cette valeur est nettement différente de celle de la raie globale observée sur le palier à haute température $(S_{C_5})_{observé} = 6,83\ G^2$.

Afin d'interpréter cet écart, nous avons calculé séparément les seconds moments des protons de la tête et de ceux du reste de la molécule. Nous pourrons les comparer à ceux observés pour chacune des deux raies constitutives de la raie globale, puisque à température ambiante, nous pouvons obtenir séparément les valeurs des deux seconds moments.

Le second moment calculé pour les protons des groupes méthyles se réorientant par rapport aux deux axes ternaires, du groupe CH_3 et du groupe polaire, est alors :

$$S_{CH_3} = 2,39\ G^2$$

Cette valeur est assez voisine de celles observées aussi bien pour le penta que le décaméthonium :

$$S_{C_5} = 1,85\ G^2 \qquad S_{C_{10}} = 1,88\ G^2$$

Les écarts observés peuvent largement être justifiés par l'incertitude introduite dans la valeur calculée par l'évaluation de la contribution intermoléculaire.

V-2) Mouvement des groupes CH_2 de la chaîne

En ce qui concerne le second moment des protons du reste du système, on obtient, dans l'hypothèse où ils sont rigides :

$$S_{C_5} = \frac{10}{10,5}(22,6) + \frac{0,5}{10,5}(33) = 23\ G^2$$

$$S_{C_{10}} = \frac{20}{24}(25) + \frac{4}{24}(33) = 26,3\ G^2$$

Les valeurs observées sont :

$$S_{C_5} = 16 \pm 3\ G^2 \qquad S_{C_{10}} = 18,5 \pm 2\ G^2$$

Il existe donc un écart important entre ces valeurs, ce désaccord explique la différence entre les valeurs observées et calculées pour le second moment du spectre global.

Deux causes peuvent conduire à un tel résultat. Dans le cas du pentaméthonium, vers 40° C, on observe une raie très fine qui doit être due aux protons de l'eau rendue très mobile. Il est donc probable que dès la température ambiante, la contribution de ces molécules au second moment soit faible, voire négligeable. Lorsqu'on tient compte de cet argument, nous obtenons :

$$S_{C_5} = 22{,}6\ G^2 \qquad S'_{C_{10}} = 25\ G^2$$

Ces valeurs sont encore largement supérieures à celles observées ; il est donc nécessaire d'envisager un mouvement des chaînes méthyléniques pour rendre compte de l'abaissement de 6,5 G^2 observé pour le second moment.

Le premier mouvement dont on doit tenir compte pour une chaîne méthylénique est celui d'oscillation des groupes CH_2. Le spectre infrarouge des groupes CH_2 présente plusieurs fréquences caractéristiques des vibrations de balancement et de torsion d'une chaîne alcane, ces fréquences se situant vers 720 et 1200 cm^{-1}.

L'effet de ces vibrations sur le second moment est bien connu (21) (23) et, dans ce cas, la valeur correspondant au réseau rigide doit être multipliée par un facteur $\rho = 0{,}94$ (27).

Nous obtenons alors $S_{C_5} = 21{,}2\ G^2$, $S_{C_{10}} = 24{,}5\ G^2$, valeurs encore nettement trop élevées.

Pour rendre compte des valeurs expérimentales, on doit alors penser que la chaîne effectue des oscillations dont l'amplitude par rapport à l'axe de la chaîne devrait être de l'ordre de 15°.

Ce mouvement est tout à fait classique dans le cas des chaînes longues, c'est un des mécanismes de mouvement parmi les diverses possibilités connues sous le nom de processus γ dans les polyéthylènes (23).

L'incertitude avec laquelle nous avons extrait la valeur du second moment des chaînes de la valeur globale, jointe à celle liée à l'estimation de la contribution interionique des chaînes, ne nous permettent pas toutefois de préciser plus les paramètres des mouvements des chaînes.

VI - INTERPRETATION DES VARIATIONS DES LARGEURS DE RAIES

A partir de l'interprétation des seconds moments, on sait donc maintenant que le premier mouvement qui se manifeste est la réorientation des groupes méthyles. La largeur de raie observée dans le cas du pentaméthonium et, a fortiori, dans le cas du décaméthonium, est une largeur moyenne tenant compte des différents types de protons du système. Il est donc assez peu raisonnable d'appliquer dans le cas présent l'équation de BPP.

Nous n'avons donc fait qu'évaluer la barrière à partir de la relation de WAUGH et FEDIN (28) qui donne un ordre de grandeur de ce paramètre. Cette relation permet de calculer la barrière dans le cas du décaméthonium où nous n'avons obtenu que le début de la courbe de variation de ΔH.

Les températures du début du rétrécissement sont sensiblement les mêmes pour le penta et le décaméthonium T ≃ 130 à 135 K, la barrière de réorientation des groupes méthyles est donc :

$$V_{o_{CH_3}} \simeq 5{,}0 \pm 0{,}5 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

Par la même méthode, on peut estimer la barrière d'empêchement à la réorientation du groupe polaire autour de son axe ternaire ; la température du début de rétrécissement est alors voisine de 193 K ; la barrière est donc $V_{o_{N(CH_3)_3}} \simeq 7$ Kcal mole^{-1}.

VII - CONCLUSION

Nous avons montré que les protons des groupes méthyles des groupes polaires sont animés de mouvements tout à fait semblables à ceux observés dans la première partie de ce travail sur les groupes méthyles des sels $N(CH_3)_4X$.

A l'état solide, lorsque la température s'élève, la réorientation des groupes CH_3 apparait en premier, elle est suivie par le mouvement de réorientation de l'ensemble de la tête cationique autour de son axe ternaire. Les barrières de potentiel empêchant ces mouvements ont été évaluées, elles sont comparables pour le penta et le décaméthonium et sont voisines de celles observées sur $N(CH_3)_4Br$.

Enfin, en ce qui concerne les chaînes méthyléniques, elles sont rigides à basse température, le seul mouvement à température ambiante est une oscillation de la chaîne de faible amplitude.

Chapitre III

ETUDE DE LA CONFORMATION EN SOLUTION AQUEUSE DES CHAINES ALIPHATIQUES DE QUELQUES DIMETHONIUMS PAR R.M.N. HAUTE RESOLUTION

I - INTRODUCTION

Depuis les travaux théoriques de KARPLUS (29) et les nombreuses confirmations expérimentales, en particulier de SHEPPARD et TURNER (30) puis de ABRAHAM et coll.(31), on sait que la R.M.N. haute résolution est une technique de choix pour l'étude des conformations moléculaires. Le spectre est, en effet, très sensible à l'existence de conformations privilégiées, notamment dans le cas de chaînes méthyléniques.

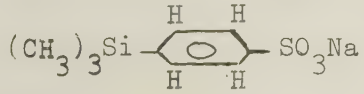
En ce qui concerne les molécules possédant un groupe polaire ammonium quaternaire, les seuls travaux publiés à ce jour concernent d'une part l'étude des couplages azote-protons (32, 33, 34), d'autre part, l'étude de la conformation de la choline (35), l'acéthylcholine (36) et l'acéthylthiocholine (37).

II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les méthoniums utilisés sont pour la plupart des produits commerciaux Fluka, toutefois, les termes en C_3 et C_4 nous ont été fournis par Y. BARRANS qui les a synthétisés. Avant leur utilisation, les produits sont séchés sous vide afin d'éliminer les traces de solvant de cristallisation. Sur les spectres n'apparaissent aucune raie d'impureté sauf dans le cas du C_3 qui contient de l'iodure de méthyle utilisé dans la synthèse ; faute de quantités suffisantes, nous n'avons pas pu purifier cet échantillon.

Les spectres de R.M.N. sont enregistrés sur un spectromètre Varian type HA 100. Nous présenterons les résultats obtenus en solution D_2O, les spectres étant meilleurs lorsqu'on élimine la raie intense des protons de l'eau. La référence utilisée pour le "lock" est soit le TMS externe soit un sulfonate* interne.

---

* 

Afin de simplifier l'interprétation des spectres obtenus, nous avons tenté de découpler certains spins, les résultats n'ont jamais été suffisamment nets pour qu'on puisse en tirer parti de façon certaine.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres des méthoniums présentent tous une allure assez semblable. On remarque la raie intense des protons de groupe polaire, cette raie facilement identifiable a une position invariante quelles que soient les conditions expérimentales.

On note également l'allure caractéristique du massif correspondant aux protons des groupes CH_2 en α de l'azote ; ceux-ci résonnent à des champs plus faibles que les CH_3.

Enfin, aux champs croissants, apparaissent successivement les massifs correspondant aux protons des groupes méthylènes en β puis en γ de l'azote qui résonnent à un champ d'autant plus élevé que l'on s'éloigne de la tête polaire.

A partir de l'hexaméthonium, les protons des groupes méthyléniques supplémentaires ne conduisent pas à une nouvelle raie, ils sont confondus avec les protons en γ de l'azote.

Les déplacements chimiques observés sont rassemblés dans le tableau III-1.

Tableau III-1

ppm/TMS	$N(CH_3)_3$	$CH_{2\ \alpha}$	$CH_{2\ \beta}$	$CH_{2\ \gamma}$
C_3	3,29	3,54	2,43	
C_4	3,25	3,53	1,98	
C_5	3,23	3,45	1,97	1,53
C_6	3,10	3,30	1,80	1,38
C_{10}	3,07	3,23	1,67	1,25

On remarque la diminution monotone de l'écart entre les raies des CH_3 et des $CH_{2\ \alpha}$ lorsque le nombre de chaînons augmente. En outre, lorsque la chaîne s'allonge, les protons β résonnent dans des champs de plus en plus élevés.

Dans le cas de l'hexaméthonium (C_6), nous avons, d'une part fait varier le pH des solutions aqueuses, d'autre part utilisé des solvants tels que CF_3COOH et CH_3OH. Il n'apparait en aucun cas de variation notable du spectre.

De même, un effet thermique en solution aqueuse a montré que jusqu'à 90° C les spectres du C_5 et du C_{10} ne varient pas de façon appréciable.

IV - INTERPRETATION DU MASSIF CORRESPONDANT AUX PROTONS EN α DE L'AZOTE

Le fait le plus caractéristique des spectres, dans la série étudiée, est l'allure particulière du massif attribué aux groupes CH_2 en α de l'azote. En effet, au lieu du triplet classique attendu s'il y avait rotation libre, on observe un quintuplet bien résolu (cf. figure IV-1). Ce quintuplet est pratiquement invariant du C_3 au C_{10}, toutefois, dans le cas du C_4 il est beaucoup moins bien résolu.

On peut interpréter en première approximation ce massif comme étant la partie AA' d'un spectre AA' BB', AA' étant les protons du CH_2 en α, BB' ceux du CH_2 en β. Il existe en outre des couplages $^{14}N...H$; le couplage entre azote et protons méthyléniques en α est généralement faible et en dépasse pas 0,6 Hz, (33) (34). Par contre, le couplage entre azote et protons du groupe méthylène en β est plus élevé et ne dépasse pas 1 Hz. Dans un premier calcul, nous négligerons ces couplages.

Le spectre observé qui est caractéristique d'une rotation empêchée entre les carbones α et β peut être rapproché de ceux observés au cours des nombreuses études des éthanes disubstitués (30, 31). D'autre part, puisque le spectre n'évolue ni lorsqu'on change de solvant, ni lorsqu'on élève la température, on peut conclure qu'on n'a pas affaire à un équilibre entre conformères mais qu'un seul existe de façon prépondérante. Deux cas doivent donc être envisagés : les groupes sont bloqués soit en position trans, soit en position gauche.

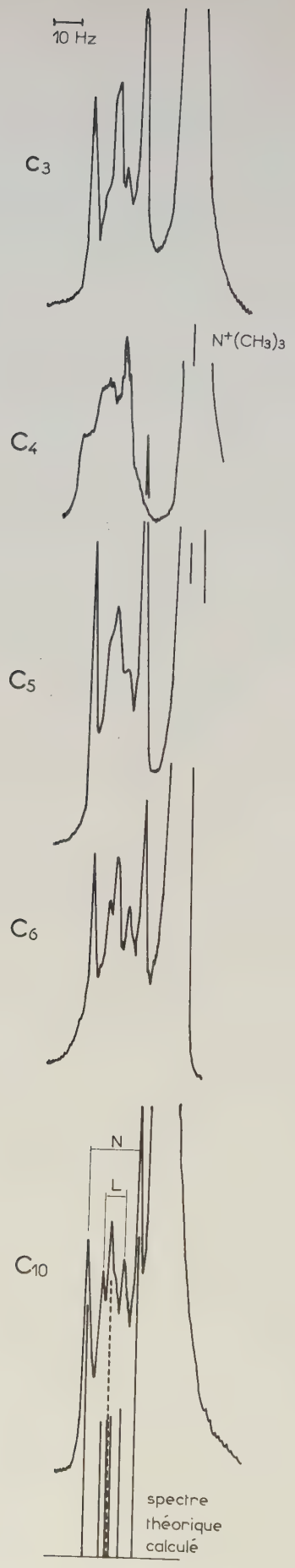
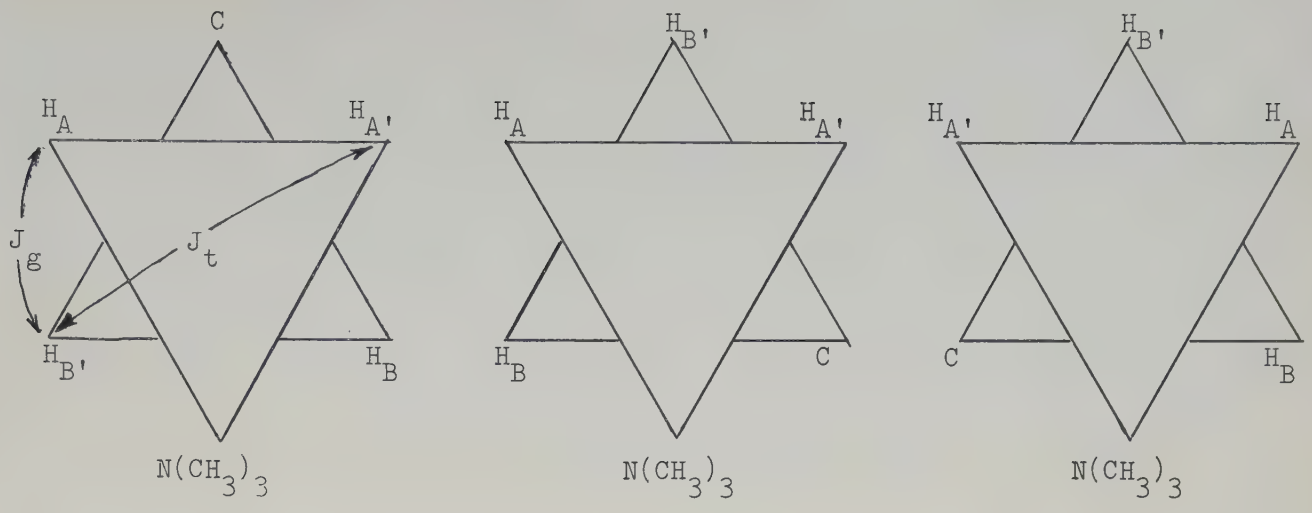


Figure III-1 : Spectres expérimentaux et calculés pour les protons en α de l'azote.



trans gauche gauche'

Afin de décrire théoriquement le spectre AA'BB', quatre paramètres sont en général définis :

$$K = J_{AA'} + J_{BB'} \qquad L = J_{AB} - J_{AB'} = J - J'$$

$$M = J_{AA'} - J_{BB'} \qquad N = J_{AB} + J_{AB'} = J + J'$$

Les valeurs de $J_{AA'}$ et $J_{BB'}$ peuvent être prises parmi celles de la littérature. On admet en général $J_{AA'} = J_{BB'} \simeq -12$ Hz ; ceci conduit aux conditions simplificatrices :

$$|K| >> L,\ N \quad \text{et} \quad M \simeq 0$$

Il ne reste alors que deux paramètres L et N dont on voit la signification sur le spectre représenté sur la figure III-1. Dans la série des diméthoniums, on obtient :

$$N \simeq 17 \text{ à } 17{,}5 \text{ Hz} \qquad |L| \simeq 6 \text{ à } 7 \text{ Hz}$$

Envisager les deux cas, soit les conformations gauches stables, soit la conformation trans stable, revient alors à définir le signe de L. Si L est positif, les conformères gauches existent seuls, dans ce cas, on peut faire l'hypothèse que les deux conformères sont équiénergétiques ; si L < 0, ce sera au contraire le conformère trans. Afin de trancher entre les deux cas, nous avons calculé les diverses valeurs de J et J' qui sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

N = 17,5 Hz $\quad \lvert L \rvert$ = 7,0 Hz	
L > 0 gauches stables	L < 0 trans stable
$J = \frac{1}{2}(J_t + J_g)$ $J' = J_g$	$J = J_g$ $J' = J_t$
J_g = 5,3 Hz J_t = 19,3 Hz	J_g = 5,3 Hz J_t = 12,2 Hz
$\bar{J}$ = 9,97 Hz	$\bar{J}$ = 7,6 Hz

Dans chaque cas, nous avons éliminé les solutions conduisant à $J_g > J_t$.

On constate une très nette différence entre les deux valeurs obtenues pour $\bar{J} = \frac{1}{3}(2\,J_g + J_t)$. On sait, d'après ABRAHAM et PACHLER (31), que l'on peut prévoir a priori la valeur de ce paramètre; il varie en effet en fonction de l'électronégativité E_i des substituants des deux carbones suivant la relation :

$$\bar{J} = 17{,}97 - 0{,}796 \sum_{i=1}^{6} E_i$$

En utilisant les valeurs classiques d'électronégativité (38) CH = 2,07 CN = 3,14, C-C = 2,60, on obtient pour les chaînons α-β des méthoniums $\sum E_i = 14{,}02$ d'où :

$$\bar{J} = 6{,}8 \text{ Hz}$$

Cette valeur est comparable à celle obtenue dans le cas de l'existence de la forme trans. Au contraire, elle est très nettement inférieure à celle obtenue dans le cas où L > 0.

Nous en concluerons donc que les groupes méthylènes en α et β de l'azote sont bloqués en conformation trans.

L'écart entre $\bar{J}_{calculé}$ = 6,8 Hz et la valeur expérimentale $\bar{J}_{trans}$ = 7,6 est classique et ne fait que traduire le fait que la loi $\bar{J} = f(\sum E)$ est établie à partir de valeurs expérimentales correspondant essentiellement à des composés bloqués en forme gauche. Pour la forme gauche, l'angle entre substituants des deux carbones adjacents est souvent différent de 60° ; il en résulte que $J_t + 2\,J_g = \bar{J}$ est plus faible que pour le composé trans qui, par symétrie, est rigoureusement trans. L'écart de 0,8 cps est tout à fait semblable à celui observé pour d'autres composés bloqués en conformation trans, par exemple l'acétylthiocholine (37) pour laquelle $\bar{J}_{calc.}$ = 6,6 Hz, $\bar{J}_{obs.}$ = 7,1 Hz, ou dans le cas de $(CH_3)_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl$, $\bar{J}_{calc.}$ = 6,6 pour $\bar{J}_{obs.}$ = 7,40 Hz (31).

Sur la figure III-1, nous avons également reporté la partie AA' du spectre théorique AA'BB' calculé avec les paramètres que nous venons de déterminer, soit :

$$J_{AA'} = -12 \text{ Hz}$$
$$J_{AB} = 12{,}2 \text{ Hz}$$
$$J_{AB'} = 5{,}3 \text{ Hz}$$

comme on peut le remarquer, l'accord avec le spectre expérimental est tout à fait satisfaisant.

Nous en concluons donc que dans tous les méthoniums de la série du C_3 au C_{10}, les groupes méthylènes en α et β du groupe polaire sont bloqués en conformation trans.

Cette conclusion suffit dans le cas du C_3 à prouver que le bication est alors totalement bloqué en conformation trans en solution aqueuse.

V - INTERPRETATION DES MASSIFS DU SPECTRE CORRESPONDANT AUX PROTONS EN β ET γ DE L'AZOTE

Afin de rendre compte du spectre des chaînons centraux, il est nécessaire de faire intervenir dans le calcul au moins 6 protons, c'est-à-dire les deux protons concernés et les 4 protons des deux carbones contigus. Il faudrait également, en ce qui concerne l'interprétation du spectre des protons β, tenir compte du couplage $^{14}NC\text{-}CH$; d'après les études antérieures, ce couplage peut atteindre 1 à 2 Hz (32).

Etant donné la pauvreté des spectres expérimentaux où seuls une dizaine de pics apparaissent nettement, il est impossible de faire une attribution

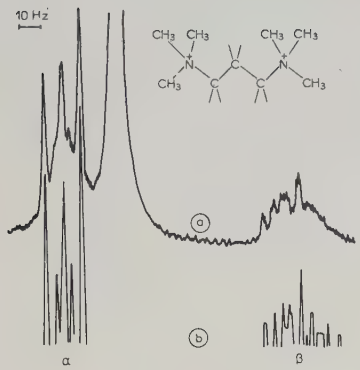


Figure III-2 : Triméthonium, a) Spectre expérimental b) spectre calculé TT,

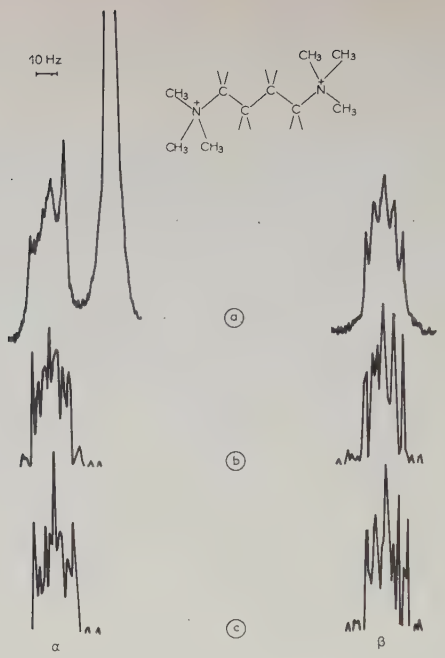


Figure III-3 : Tétraméthonium a) spectre expérimental b) spectre calculé TTT, c) calculé TLT

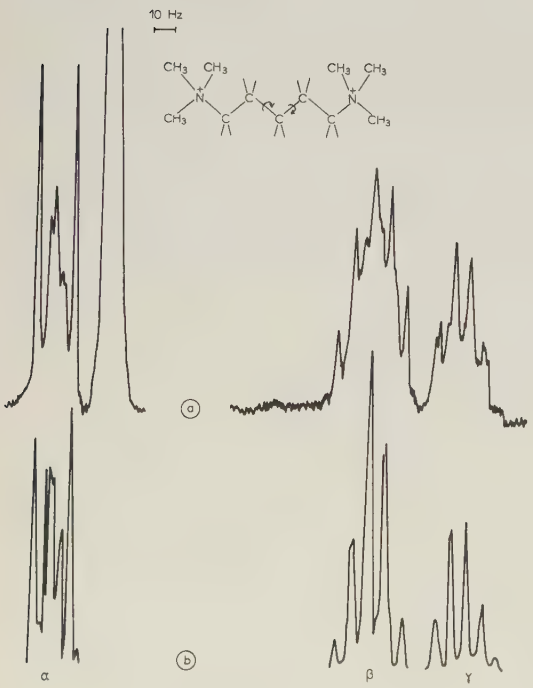


Figure III-4 : Pentaméthonium a) spectre expérimental b) spectre calculé TLLT

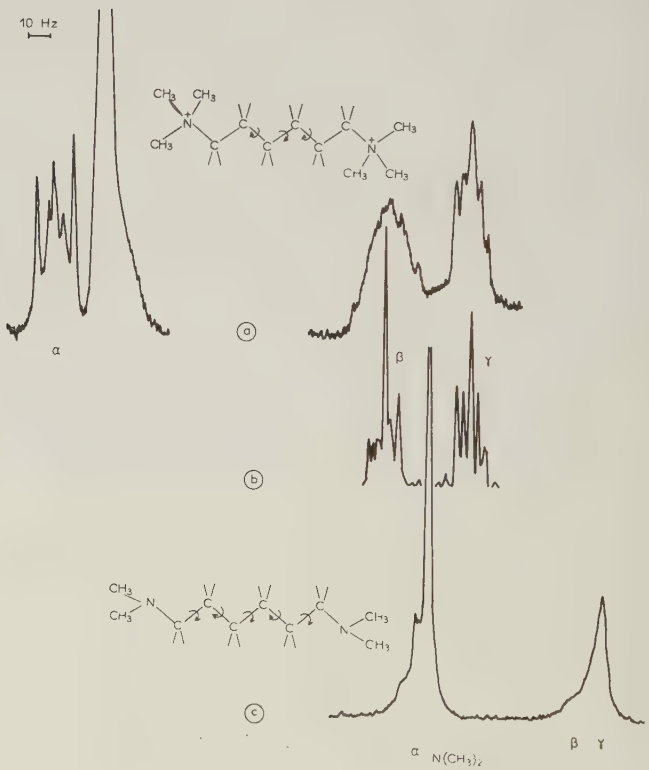


Figure III-5 : Hexaméthonium
a) Spectre expérimental
b) Spectre calculé pour les protons β, γ, LLL
c) Spectre de la diméthylamine correspondante

Spectres des diméthoniums :

Tous les calculs ont été faits avec : J_t = 12,2 Hz, J_g = 5,3 Hz, $\bar{J}$ = 7,5 Hz

J_{gem} = 12 Hz, J_{HCCCH} = 1 Hz

T signifie conformation trans préférentielle

L les trois conformations sont équiprobables

et un affinement de spectre. Nous avons donc fait le calcul a priori de spectres théoriques dans des cas extrêmes susceptibles de nous donner des informations supplémentaires quant à la conformation de la chaîne aliphatique au niveau des chaînons centraux.

Le calcul du spectre théorique pour 6 et 8 protons a été réalisé à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire par B. CLIN à partir du schéma de principe du programme LAOCOON 3 de CASTELLANO et BOTTNER-BY (39). Du fait du nombre élevé de raies théoriques de tels spectres, le programme est aménagé de façon à obtenir les intensités des raies sommées sur un pas de fréquence donné, ce "spectre apparent" a été tracé point par point, le pas en fréquence adopté est de 1 Hz.

A titre de test, nous avons calculé le spectre intégral dans le cas du C_3. Dans ce cas, la simple analyse du massif correspondant aux protons α exposé précédemment nous a permis de montrer que la chaîne est bloquée en configuration trans. En utilisant les couplages déjà déterminés, sans ajouter de paramètres supplémentaires nous avons calculé le spectre complet, il est représenté sur la figure III-2 ; on constate un accord tout à fait satisfaisant à la fois pour le massif des protons α et pour celui des protons β. Nous noterons que le calcul a été fait sans tenir compte du couplage ^{14}NC-CH, qui, dans ce cas, ne ferait qu'élargir un peu plus des pics dont la largeur de raie dépasse déjà 1 Hz.

Cas du tétraméthonium (C_4)

Bien que nous ayons également tenu compte de tous les protons de la chaîne, nous n'obtenons pas d'accord satisfaisant entre les spectres calculés et expérimentaux, comme on peut le voir sur la figure III-3. La seule inconnue est en effet dans ce cas l'état configurationnel du chaînon $C_\beta - C_{\beta'}$. Les deux cas extrêmes ont été envisagés, rotation libre ou chaîne entièrement trans, bien que nous ne puissions avoir de certitude, il apparait nettement que le spectre calculé dans l'hypothèse de la chaîne totalement bloquée en conformation trans, est assez voisin de celui observé surtout en ce qui concerne le massif des protons β. En effet, la seule différence notable entre les massifs calculés et expérimentaux est un dédoublement observé sur le spectre calculé. Ce dédoublement n'est que de 2 Hz, un simple élargissement supplémentaire par un couplage ^{14}N-C-CH suffit à conduire au quintuplet observé.

Cas du pentaméthonium (C_5)

Pour traiter correctement le spectre complet, il faudrait pouvoir calculer le spectre pour un système de 10 spins. Faute de ne pouvoir le faire, nous avons calculé le spectre pour quatre chaînons méthyléniques α, β, γ et β'. Les inconnues du problème sont les conformations des chaînons β - γ et γ - β'. Comme précédemment, nous avons fait le calcul du spectre dans les cas extrêmes de rotation libre et de chaîne totalement bloquée trans ; les spectres obtenus sont nettement différents.

Le spectre correspondant à la rotation libre est tout à fait en accord avec le spectre observé, comme on peut le voir sur la figure III-4. Nous en concluons que,dans le cas du pentaméthonium, la chaîne n'est plus bloquée en conformation trans comme c'était le cas pour les méthoniums à chaîne plus courte, mais qu'au contraire, les deux "rotules" médianes correspondant aux protons γ, permettent les différentes conformations.

Cas de l'hexaméthonium (C_6)

On constate dans ce cas que le massif correspondant aux protons β est identique à celui observé pour le C_5, cependant toutes les raies sont très peu différenciées, le massif présentant l'allure d'une raie unique très large. On peut donc penser que,de la même façon que pour le C_5, il y a réorientation autour des chaînons β - γ les trois isomères étant également probables.

Ces conclusions sont confirmées par l'analyse du spectre des protons γ. Nous avons fait le calcul pour 8 protons correspondant aux chaînons β - γ - γ' - β', dans l'hypothèse de rotation libre. Le bon accord entre les spectres calculés et expérimentaux représentés sur la figure III-5 confirme notre hypothèse.

Enfin, dans le cas des chaînes dont le nombre de chaînons est supérieur à 6, on ne résoud plus de raie séparée correspondant aux nouveaux chaînons, il n'est donc plus possible de faire d'analyse. On peut conclure cependant que les chaînons médians sont mobiles, seuls les chaînons en α et β restant bloqués dans la série quelle que soit la longueur de la chaîne.

VI - ETUDE DE LA CONFORMATION DE LA SUCCINYLDICHOLINE

Ce composé, dont la formule chimique $\left[(CH_3)_3 \overset{+}{N} - (CH_2)_2 - O - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - (CH_2)\right]_2$, $2\ I^-$ correspond à deux molécules d'Ach soudées bout à bout, est un curarisant dont l'activité, bien que plus faible, est comparable à celle du décaméthonium.

Le spectre correspondant est représenté sur la figure III-6 où il est comparé à celui de l'Ach. On constate que les massifs des protons en α et β des groupes polaires sont strictement semblables.

L'analyse du spectre des protons α par le même processus que celui décrit au § IV nous conduit à choisir L > 0 et à conclure que les carbones α et β sont en conformation gauche. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs en Hz des constantes de couplage obtenues :

	N	L	J_g	J_t	$\sum E$	$\bar{J}$	$J_{calc.}$
Succinyldich.	10	5	2,5	12,5	15,3	5,8	5,8
Ach (36)	9,5	4,4	2,55	11,35	15,3	5,5	5,8

On constate un excellent accord entre $\bar{J}_{observé}$ et celui calculé d'après la courbe d'ABRAHAM et PACHLER (31).

Le massif des protons β est nettement différent de celui que nous venons de décrire pour les protons α. La différence est due au couplage ^{14}N-C-CH. L'analyse de ce massif au premier ordre avec $J_{^{14}N\text{-}C\text{-}CH} \simeq 2{,}5$ Hz conduit en effet à un bon accord entre spectre calculé et expérimental.

Les deux groupes méthylènes succiniques sont chimiquement et magnétiquement identiques, il leur correspond donc une raie simple ne permettant pas d'obtenir d'information quant à la conformation de cette partie de la chaîne. Toutefois, dans de tels cas, il est intéressant d'analyser le spectre dû au couplage ^{13}C-H, du fait du faible taux d'isotopes ^{13}C pour des produits non enrichis, le spectre correspondant est d'intensité très faible. Si l'étude de tels spectres de liquides purs est aisée, dans le cas de nos solutions, malgré les moyens mis en oeuvre pour détecter ce spectre, nous n'avons pu l'obtenir dans des conditions qui puissent en permettre l'interprétation en termes de rotation empêchée.

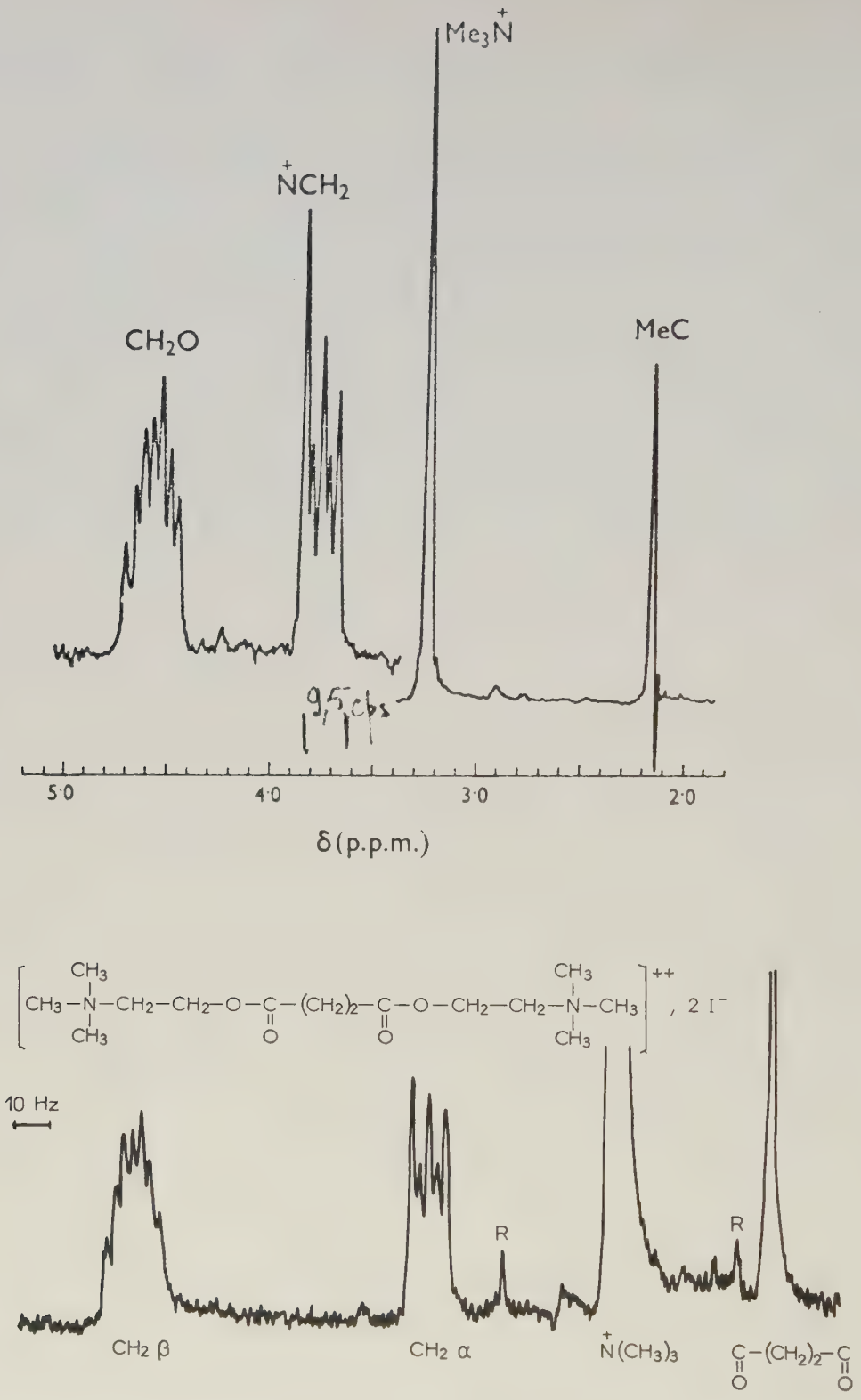


Figure III-6 : Spectres comparés de la syccinyldicholine et de l'Ach (%).

VII - ETUDE DE QUELQUES ALCANES α,ω DISUBSTITUES

Afin de mieux montrer les particularités de la conformation des composés, nous citerons quelques résultats concernant des alcanes substitués dont les chaînes sont de longueurs comparables à celles des méthoniums étudiés.

Rappelons d'abord qu'en ce qui concerne les halogéno-alcanes, seul le dibromo 1-2 éthane est bloqué en conformation trans préférentielle, pour le dichloroéthane il y a rotation rapide. Dès qu'on ajoute un groupe méthylène supplémentaire, on observe, par exemple pour le 1, 3 dibromopropane, un spectre caractéristique de la rotation rapide avec équiprobabilité des isomères trans et gauche.

De même, le spectre de l'acide adipique, diacide à 4 chaînons, est caractéristique de l'existence des isomères trans et gauche avec interconversion rapide aussi bien pour les groupes en α et β du groupe COOH que pour les chaînons centraux.

Enfin, nous avons enregistré le spectre de l'hexaméthylène, NN diméthylamine ; cette amine tertiaire ne diffère de l'hexaméthonium que par l'état d'hybridation de l'azote. Le spectre observé (cf. figure III-5) montre ici encore une réorientation rapide des chaînons méthyléniques sans qu'il existe de conformation privilégiée au niveau des carbones en α et β de l'azote.

Le blocage des carbones en α et β de l'azote est donc une caractéristique de l'ion alkylammonium.

CONCLUSION

Nous avons pu montrer que dans tous les diméthoniums étudiés, les groupes méthyléniques en α et β du groupe polaire $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ sont bloqués en conformation trans.

L'étude du spectre complet nous a permis en outre de confirmer que le dérivé C_3 et peut-être le C_4 n'existent que dans une conformation unique, la chaîne étant totalement trans.

Au contraire, les dérivés actifs C_5, C_6 et a fortiori C_{10} peuvent exister dans de nombreuses conformations puisque, pour les chaînons médians de la chaîne, on observe l'interconversion rapide entre les conformères trans et gauches.

Rappelons enfin que les groupes méthylènes en α et β de l'azote dans le cas de la succinyldicholine, comme d'ailleurs pour l'acéthylcholine, sont bloqués en conformation gauche.

Chapitre IV

SYNTHESE DES DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES HYPOTHESES SUR LES MECANISMES D'ACTION DE CES COMPOSES

La façon dont nous avons abordé le problème de l'activité des diméthoniums et les résultats nouveaux que nous avons obtenus nous conduisent naturellement à réexaminer les diverses théories proposées jusqu'ici pour rendre compte de l'activité de ces composés.

Nous envisagerons donc l'apport que constituent nos résultats sur la conformation des molécules actives, puis nous développerons quelques remarques concernant les interactions eau-diméthonium et la structuration de l'eau autour de ces bications.

I - CONFORMATION DES MOLECULES, DISTANCES $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ PLUS PROBABLES

Considérons donc les arguments développés afin de proposer une longueur critique de la chaîne conduisant à l'activité maximale des bications :

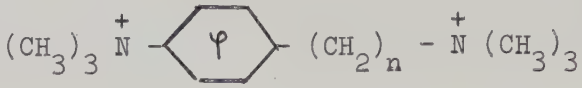
$$R_3\overset{+}{N} - (\text{chaîne}) - \overset{+}{N}R_3$$

Nous reprendrons d'abord les résultats de l'étude pharmacodynamique d'un très grand nombre de ces bications pour lesquels on a fait varier à la fois le nombre et la nature des chaînons constituant la chaîne.

Nous rassemblerons ensuite les divers arguments obtenus à partir de données physicochimiques.

I-1) Activité des composés à chaîne phényl alcane

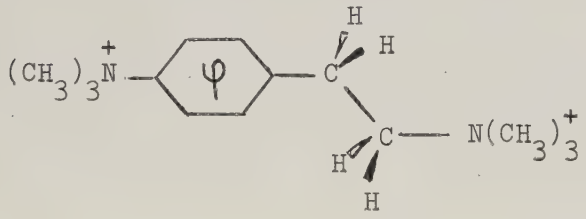
Rappelons d'abord que dans cette série de bications de formule générale :



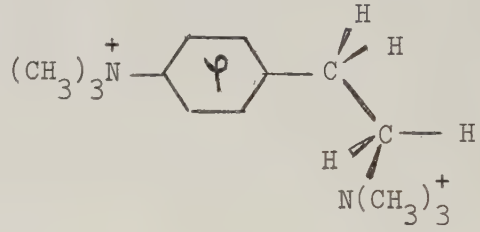
I

l'activité passe par un maximum très net lorsque n = 2 ; ce composé, ganglioplégique, est 6 fois plus actif que le C_6. L'activité curarisante est maximale lorsque n = 5,6 (14).

Si nous envisageons les possibilités conformationnelles du composé ganglioplégique homologue du C_6, nous constatons que seuls peuvent exister les deux rotamères figurés ci-dessous; ils correspondent aux deux conformations des groupes méthylènes en α et β de l'azote.



II_{trans}



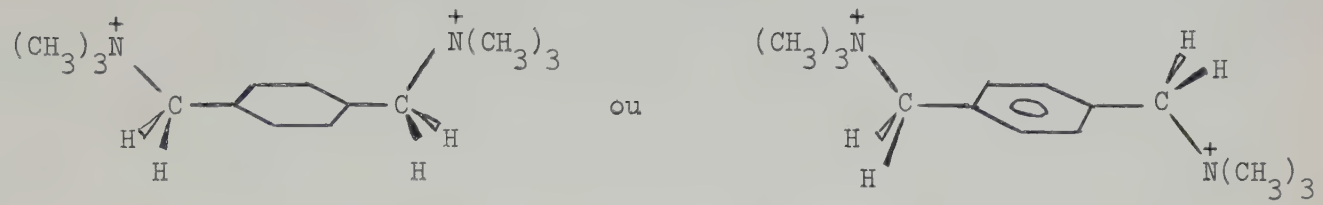
III_{gauche}

Or, nous avons montré que, dans le cas des diméthoniums, ces deux conformations ne sont pas équiprobables et correspondent à des énergies nettement différentes, les carbones en α et β étant préférentiellement bloqués en conformation trans.

A notre connaissance, parmi les composés de type diméthonium, seule la succinyldicholine et les Ach sont en conformation gauche. Ceci peut être dû à l'interaction - C = O...CH_3 - N intramoléculaire qui stabilise cette forme annulaire. Il est peu probable que le cycle aromatique soit en interaction forte avec les méthyles du groupe polaire. Nous pensons donc que le phényl alcane déjà décrit est en conformation II trans.

La distance $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ entre les deux groupes polaires est alors bien définie, elle vaut 7,85 Å. On remarque en outre que la molécule a la forme d'un bâtonnet, les deux groupes $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ étant supportés par des axes parallèles.

Nous rappellerons que le bication symétrique, isomère de position de la molécule II,est totalement inactif, ce composé peut exister sous les deux formes extrêmes ci-après :



cis ou trans

Les distances $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ calculées dans ce cas sont plus faibles, respectivement 6,9 et 7,4 Å pour les isomères cis et trans.

I-2) Activité de composés à chaîne acétylénique

Afin de trancher définitivement les objections concernant la longueur de la chaîne, KUPFER et TSOUCARIS (40) ont proposé l'étude de composés à chaîne acétyléniques de formule générale :

$$(CH_3)_3\overset{+}{N} - CH_2 - (C \equiv C -)_m CH_2 - \overset{+}{N}(CH_3)_3 \qquad V$$

Dans cette série, l'activité curarisante passe par un maximum pour m = 3 qui correspond à une chaîne à 8 chaînons linéaires ; l'activité observée est toutefois beaucoup plus faible que celle du composé homologue à chaîne alcane, le C_{10}.

La longueur de la chaîne acétylénique, déterminée à partir des résultats cristallographiques par DELUGARD (41), correspond à une longueur $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ = 11,20 Å ; on peut penser que cette distance est celle entre les deux sites anioniques récepteurs des molécules curarisantes, et qu'elle est voisine de celle que prend le C_{10} lorsqu'il entre en interaction avec ce récepteur.

On doit cependant souligner, d'une part que l'activité de ces acétyléniques est beaucoup plus faible que celle du C_{10}, d'autre part que l'addition de motifs acétyléniques successifs entraîne un allongement minimal d'un composé à l'autre de 2,56 Å. La longueur efficace des curarisants est donc :

$$9,9 < (L_{\overset{+}{N}...\overset{+}{N}})_{curare} < 12,5 \text{ Å}$$

Remarquons que la distance entre les azotes quaternaires est dans le cas du décaméthonium en conformation totalement trans L_Z = 13,7 Å.

I-3) Forme de molécules à chaîne longue en solution aqueuse

ELWORTHY (42) à partir de mesures de conductivité interprète les écarts à la loi de STOCKES par la non sphéricité des molécules du soluté et propose une longueur en solution aqueuse de molécules à chaîne aliphatique telle que les mono- et α, ω diacides, et les alkyl triméthylammoniums. On constate que les longueurs moyennes des chaînes sont assez voisines de la chaîne totalement étendue, le rapport $\rho = L/L_Z$ caractérisant l'allongement de la chaîne reste en effet très proche de 1. Nous avons rapporté dans letableau ci-dessous les résultats correspondant à des molécules à 6 et 10 chaînons.

ρ	monoacide	diacide	alkyltriméthyl ammonium
n = 6	0,75	0,95	0,88
n = 10	0,7	0,88	0,8

Nous constatons d'une part, du monoacide au diacide, un allongement de la chaîne, donc augmentation de la proportion des chaînes longues, la longueur moyenne du diacide à six groupes CH_2 (ac. subérique) étant très voisine de la longueur qu'aurait la molécule totalement étendue.

D'autre part, nous constatons qu'à nombre de chaînons identiques, les alkyltriméthylammoniums ont une longueur moyenne plus élevée que les monoacides, il est donc tout à fait probable que les diméthoniums ont une longueur supérieure à celle des diacides, donc des valeurs de ρ supérieures ou au moins égales.

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons supposer que le diméthonium en C_6 a une longueur moyenne $L \geqslant 0{,}95\ L_Z$ soit une distance $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ supérieure à 8,3 Å. Dans le cas du C_{10}, de la même façon, nous pouvons attendre une longueur moyenne en solution $L \geqslant 0{,}88\ L_Z$ soit $\overset{+}{N}...\overset{+}{N} > 12{,}1$ Å.

Rappelons enfin que lors de l'étude des clathrates de tétraalkylammonium, Mc MULLAN et coll (43) ont montré que chacune des chaînes de l'ion $(Bu)_4\overset{+}{N}$ est en conformation entièrement trans et occupe une cage du réseau de molécules d'eau. De même, l'étude par diffraction des rayons X de la solution obtenue par

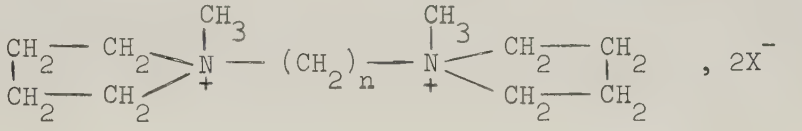
fusion du clathrate a permis à NARTEN (44) de conclure que le même cation était aussi en grande partie en conformation trans en solution aqueuse.

I-4) Remarques concernant la longueur totale de la molécule

Si beaucoup d'auteurs ont longtemps considéré la distance $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ comme étant le paramètre caractéristique des diméthoniums, il faut rappeler que c'est plutôt la longueur totale du bication qu'il faut considérer. En effet, l'examen de l'activité de nombreux composés dans lesquels l'azote quaternaire est substitué par des groupes plus encombrants que des groupes méthyles, montre que, plus les substituants sont volumineux, plus la distance $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ correspondant à l'activité maximale diminue.

Dans la série des diméthoniums, au fur et à mesure que l'on substitue sur les groupes polaires des groupes méthyles par des groupes éthyles, l'activité du dérivé à 5 chaînons méthyléniques croît alors que celle du dérivé à 6 chaînons décroît. Toutefois, le dérivé totalement éthylé est inactif.

De même les composés de formule générale :



présentent un maximum d'activité ganglioplégique pour n = 5 et non plus n = 6 comme pour les diméthoniums. L'activité maximale de ces composés est d'ailleurs six fois supérieure à celle du C_6 (14).

En ce qui concerne les dérivés d'activité comparable à celle du C_{10}, nous pouvons rappeler que le flaxedil, qui est un dérivé triéthylé symétrique, est actif, mais ne possède que 9 chaînons au lieu de 10.

Enfin, R.B. BARLOW et A. ZOLLER (11) ont comparé l'activité des composés à chaîne longue de groupe polaire triméthylés et triéthylés ; ils montrent que le maximum d'activité qui correspond à n = 18 pour le dérivé méthylé se produit pour n = 16 à 17 dans la série des composés triéthylés.

L'ensemble de ces résultats prouve que lorsqu'on passe d'un dérivé méthylé à celui éthylé, il faut diminuer de un le nombre de chaînons de la chaîne pour obtenir des activités comparables. L'allongement du bication consécutif à la substitution des groupes $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ par des groupes $\overset{+}{N}(C_2H_5)_3$ est de l'ordre de : $2\,(r\overset{+}{N}(C_2H_5)_4 - r\overset{+}{N}(CH_3)_4) = 2.(4,1 - 3,5) = 1,2$ Å. Il est donc tout à fait

compensé par la diminution de la longueur de la chaîne lorsqu'on ote un groupe méthylène puisque dans le cas d'une chaîne étendue $L_n - L_{n-1} \simeq 1,3$ Å.

On en conclut donc que c'est la longueur totale du bication qui est le paramètre caractéristique de l'activité de tous ces composés.

I-5) Conclusion

L'ensemble des arguments que nous avons développés nous permet de penser que les diméthoniums ganglioplégiques agissent lorsqu'ils sont en conformation totalement étendue. A partir des nombreux exemples développés, on peut proposer une distance caractéristique $\overset{+}{N}...\overset{+}{N} = 7,9 \pm 0,8$ Å lorsque les groupes polaires sont constitués de méthyles.

En ce qui concerne l'activité curarisante, il est plus difficile d'estimer une distance précise $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$, la synthèse des données présentées ici permet toutefois de penser que malgré les nombreuses possibilités conformationnelles, la longueur en solution de ces molécules, au moins lorsqu'elles sont en interaction avec le récepteur, est à peine inférieure à celle de la chaîne totalement étendue ; l'activité maximale correspondrait à $9,8 < L < 12,5$ Å. Il est en tout cas certain que la proportion de chaînes totalement trans est très importante.

Des études par d'autres techniques de la conformation en solution aqueuse permettraient peut-être de déterminer au moins des tailles moyennes de ces molécules et de confirmer ces résultats.

II - INTERACTION DES DIMETHONIUMS AVEC L'EAU

Les diméthoniums agissent vraisemblablement à l'interface eau-membrane nerveuse, la membrane au niveau des sites récepteurs étant elle-même, d'après de nombreux auteurs, constituée de groupes en interaction forte avec l'eau, et probablement hydratés (6).

On peut donc supposer,que même dans l'hypothèse d'un site récepteur et d'une association molécule active-récepteur,chacun des deux partenaires sera entouré d'une couche d'eau ; il est donc important de préciser l'effet des molécules étudiées sur la structure de cette eau. Ce problème a déjà donné lieu à de nombreuses études et aux nombreuses théories sur la nature des liaisons "hydrophobes" (7).

Avant d'explorer quelques idées sur les interactions entre molécules de diméthoniums et d'eau, nous rappellerons que PAULING (48) a proposé une

théorie expliquant l'action des anesthésiques généraux. S.L. MILLER (49), indépendamment, proposait une théorie semblable. Cette théorie est basée sur l'observation des propriétés particulières à l'état solide des systèmes anesthésique-eau.

PAULING montre en effet que la plupart des molécules qui sont anesthésiantes sont chimiquement inactives, leur seule propriété commune est de donner à l'état solide des clathrates du type hydrate de gaz. Ces composés qui agissent vraisemblablement dans le milieu intercellulaire essentiellement aqueux, formeraient au niveau des synapses des microcristaux de clathrates, c'est-à-dire organiseraient les molécules d'eau à leur contact et conduiraient ainsi à un effet anesthésiant. Le fondement de cette théorie repose sur une corrélation étroite observée entre les paramètres régissant la stabilité d'un clathrate à l'état solide et l'activité anesthésiante de la molécule correspondante. Les forces mises en jeu dans l'action biologique seraient alors les mêmes que celles mises en jeu soit en solution soit à l'état solide.

Malgré les très nombreuses réactions qu'a provoquées cette théorie, aucune expérience n'a pu l'infirmer (59) par contre, certains travaux lui ont donné plus de poids (51). Elle reste toutefois en compétition avec la théorie d'OVERTON-MEYER, plus ancienne et également bien établie, fondée sur la solubilité des agents actifs dans les milieux non polaires.

II-1) Interactions des groupes polaires ammoniums quaternaires avec l'eau - Variation de l'activité avec la nature de ces groupes

Nous avons déjà montré, d'une part que la charge des ions tétraméthylammonium était distribuée sur les groupes CH_3, d'autre part, que ces composés donnent à l'état solide des hydrates riches en eau dont la structure est voisine de celle des hydrates de gaz.

A partir de ses résultats cristallographiques, Y. BARRANS conclut de même en ce qui concerne les nombreux groupes polaires $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ étudiés, que la charge est répartie à la fois sur les groupes CH_3 et le groupe CH_2 en α de l'azote (19).

Les seuls hydrates des méthoniums connus à ce jour ont la structure des hydrates de sels, toutefois, nous noterons que les molécules d'eau sont situées au voisinage des groupes CH_3 et à des distances souvent très voisines de celles observées dans le cas des clathrates de tétraméthylammonium, $r_{C...O} \simeq 3,2$ à $3,7$ Å (59).

Enfin, l'effet des ions tétraalkylammoniums sur la structure de l'eau des solutions aqueuses a été mis en évidence par HERTZ et coll.(56) ; malgré sa taille, l'ion tétraméthylammonium structure la première couche d'hydratation, il a un effet global nettement structurant plus important que Na^+ ou K^+. Lorsqu'on augmente la taille des substituants de l'azote, l'effet structurant croît et semble être maximal pour le tétrapropylammonium.

D'autre part, parmi les nombreux composés actifs homologues du C_6 et du C_{10}, nous constatons une augmentation de l'activité lorsqu'on fait varier la nature des substituants du groupe polaire. Cette effet a été particulièrement observé par E.W. GILL : lorsqu'on substitue les groupes CH_3 par des groupes C_2H_5 ou cyclobutyl, l'activité croît, parallèlement l'effet structurant du groupe NR_3 croît.

Cet accroissement de l'activité parallèlement à une augmentation de l'effet structurant des groupes cationiques nous conduit à l'hypothèse d'une relation possible entre ces deux faits.

II-2) Relation entre la forme des molécules actives et leur capacité à s'adapter à un réseau d'eau

Dans le cadre d'interactions entre molécules d'intérêt biologique et l'eau, rappelons que KLOTZ (45) et bien d'autres auteurs ont envisagé des modèles particuliers de systèmes protéine-eau.

BERENDSEN (53) a montré à partir d'études R.M.N. que l'eau adsorbée sur des fibres de collagène était une eau structurée, et que le pas de l'hélice de collagène correspond à un multiple de la distance entre oxygène de molécules d'eau liées les unes aux autres.

Enfin, D.T. WARNER constate lors de l'étude d'une série d'oses en solution aqueuse, que la vitesse d'hydrolyse est exaltée chaque fois que les distances entre OH fonctionnels sont égales aux distances caractéristiques entre atomes d'oxygène dans la glace (54).

Dans le cas des diméthoniums, on sait que les groupes polaires peuvent structurer l'eau, et sont capables de cristalliser sous forme d'hydrates de type clathrate. L'exemple de l'ion tétrabutylammonium montre qu'il existe des cages d'eau capables de recevoir des chaînes aliphatiques longues de 4 à 5 chaînons.

Pour qu'une molécule de diméthonium soit acceptée par un réseau d'eau, il suffit donc que la chaîne - $(CH_2)_n$ - puisse elle aussi stabiliser l'eau autour d'elle.

Sur le tableau IV-1, nous avons reporté les longueurs des méthoniums entre atomes d'azote dans l'hypothèse d'une chaîne totalement trans d'après les longueurs de K. LONSDALE (16). Nous avons également porté le nombre de motifs d'eau arrangés bout à bout comme dans la glace I nécessaire à obtenir une distance comparable. Enfin, nous avons porté l'écart entre la longueur de la chaîne et le multiple du pas de l'eau voisin que l'on peut comparer à l'activité correspondante du méthonium. On constate une assez bonne corrélation chaque fois que la distance $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ est voisine de x . d (H_2O) ; l'activité est alors maximale.

Compte tenu des incertitudes à la fois sur les longueurs de chaînes, et sur le pas de l'eau, cette corrélation peut être suspectée.

Cependant, quelques résultats obtenus par ELEY (57) montrent que les diméthoniums en solution aqueuse ont un effet sur T_1 comparable à celui observé pour les groupes polaires, mais qu'il varie du C_3 au C_5,seuls composés étudiés.

De même, des mesures préliminaires que nous avons faites montrent qu'à la fois la viscosité des solutions aqueuses et le déplacement du pic de l'eau en R.M.N. haute résolution peuvent être interprétées par effet de structuration de l'eau qui croît dans la série lorsque n croît.

Il serait particulièrement intéressant de poursuivre ce travail en étudiant tous les termes de la série du C_3 au C_{10}.

III - CONCLUSION

L'étude par R.M.N. a montré qu'en solution les molécules actives C_5, C_6, C_{10} existent dans des conformations multiples. Ces résultats ne sont pas incompatibles avec l'hypothèse d'une conformation préférentiellement allongée de ces composés lorsqu'ils agissent. En effet, l'ensemble des arguments développés montre que la distance probable entre les deux "sites" anioniques récepteurs serait à peine inférieure aux distances $\overset{+}{N}...\overset{+}{N}$ correspondant à la molécule totalement en conformation trans.

Enfin, nous avons proposé d'étendre la théorie de PAULING des anesthésiques au cas de ces agents bloquants. Malgré la prudence avec laquelle on doit envisager les résultats, il semble que beaucoup d'indices sont en faveur d'un effet de structuration de l'eau par les diméthoniums.

Si l'on ne peut encore expliquer ainsi la raison de l'activité de ces composés, cette nouvelle approche du problème permet d'envisager des expériences nouvelles.

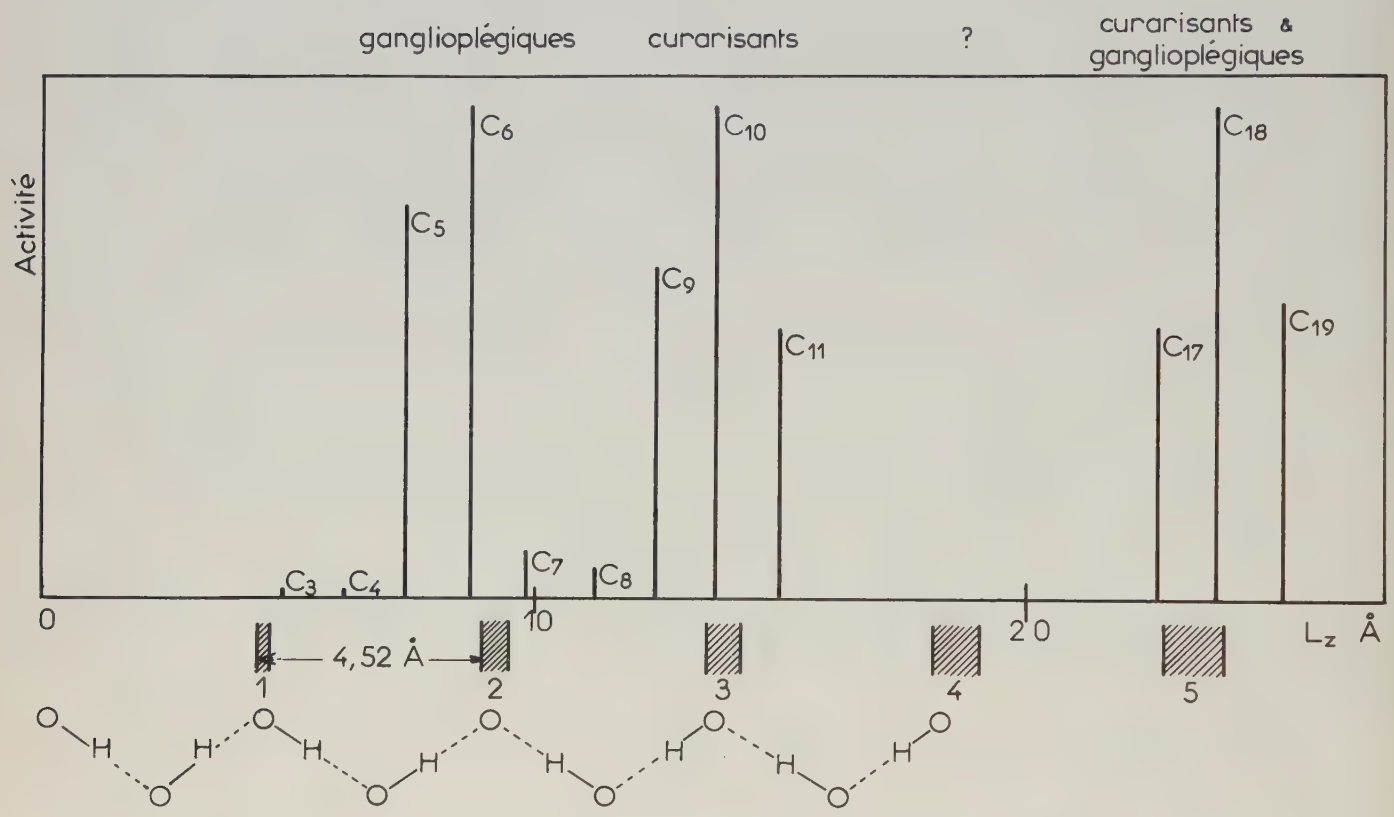
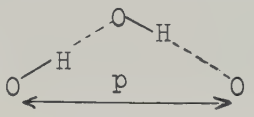


Figure IV-1 : Corrélation entre la longueur des chaînes des diméthoniums (supposées totalement étendues) et le pas de l'eau (supposée de structure glace I).

Tableau IV-1

CORRELATION ENTRE LES LONGUEURS DES CHAINES (Z) DES DIMETHONIUMS, ET LE PAS DE L'EAU

On suppose un arrangement de type glace I pour l'eau structurée, le pas de l'eau "p" est alors défini par :



il varie de p = 4,51 à p = 4,74 Å lorsqu'on passe de la glace à 0° C à l'eau à 25° C.

	n	$L_{Z\overset{+}{N}\ldots\overset{+}{N}}$	multiple du pas de l'eau	Ecart en % 4,52	4,74	activité
ganglioplégiques	4	6,27 Å	2	-31 %	- 33	0,7
	5	7,48		- 17	- 20	80
	6	8,78		- 3	- 7	100
	7	9,99		+ 11	+ 5,4	10
curarisants	8	11,28	3	- 17	- 21	7
	9	12,50		- 8	- 12	67
	10	13,73		+ 1,2	- 3,5	100
	11	15,03		+ 10	+ 6	55
ganglioplégiques et curarisants	17	22,56	5	0	- 4,8	30
	18	23,82		+ 5	+ 0,4	100
	19	25,06		+ 15	+ 5,7	60

L'étude des temps de relaxation des solutions aqueuses, en particulier celui de l'eau pourrait confirmer ces hypothèses.

Enfin, il serait intéressant de se rapprocher des conditions réelles dans lesquelles agissent ces composés, en étudiant d'une part les interactions possibles en solution avec d'autres composés mimant le récepteur, d'autre part les interactions des molécules actives adsorbées à une interface support-eau. Rappelons, à ce propos, que les conformations de ces molécules à l'état adsorbé peuvent être très différentes de celles en solution (58).

Enfin, on pourrait au fur et à mesure que notre connaissance de la membrane synaptique avance, utiliser des supports de plus en plus semblables à celle-ci.

CONCLUSION GENERALE

L'étude du polymorphisme des halogénures de tétraméthylammonium nous a permis de mettre en évidence plusieurs particularités du chlorure, et a prouvé qu'il fallait considérer les études antérieures avec beaucoup de prudence.

En effet, si dans le cas du bromure et de l'iodure, il n'existe qu'une seule phase cristalline de symétrie quadratique, au contraire, le chlorure peut exister sous différentes formes. Les échantillons de chlorure obtenus sans précaution excessive sont aussi de structure quadratique, toutefois leur étude aux températures croissantes montre que cette phase est en général faiblement hydratée. Seule une deshydratation "in situ" permet d'isoler la phase anhydre, elle est stable à température ambiante et probablement de symétrie rhomboédrique. La phase hydratée est selon toute vraisemblance celle que tous les auteurs antérieurs ont étudiée ; en particulier, le polymorphisme mis en évidence à basse température par les mesures de chaleur spécifique par CHANG et WESTRUM est celui de cette phase. Ces conclusions sont tout à fait confirmées par les résultats obtenus par A.A.V. GIBSON.

La phase anhydre quant à elle ne présente qu'un seul changement de phase qui conduit à haute température à une phase désordonnée cubique à faces centrées. Le schéma du polymorphisme que nous proposons est donc le suivant :

$$II'_{\text{quadratique}} \xrightarrow{\text{deshydratation}} II_{\text{rhomboédrique}} \underset{}{\overset{535\ K}{\rightleftharpoons}} I_{\text{c.f.c.}}$$

L'interprétation de l'entropie de la transition II-I en terme de transition ordre-désordre des cations nous a conduit à réenvisager les interprétations déjà proposées dans de tels cas par GUNTHRIE et Mc CULLOUGH pour les composés moléculaires et par NEWNS et STAVELEY dans le cas des composés ioniques. L'analyse des diverses contributions à l'entropie de transition montre que ces auteurs ont négligé le terme lié à la variation d'entropie du rotateur empêché

ΔS°_{rot} d'une phase à l'autre. Faute de pouvoir calculer rigoureusement ce terme, nous l'avons évalué à partir de la variation des barrières majeures d'empêchement à la libre réorientation dans les deux phases décomposant le rotateur sphérique qu'est le cation en trois rotateurs de PITZER. Les valeurs $\Delta S^\circ_{rot} \simeq 2 - 3$ u.e. ainsi calculées permettent de conclure qu'il n'existe que deux orientations discernables dans la phase I du chlorure de tétraméthylammonium. Cette solution est évidemment très différente de celle qu'on aurait obtenue en appliquant les relations utilisées par les auteurs antérieurs, elles conduisaient en effet à dix ou douze orientations équiprobables. Si les approximations que nous avons dû faire pour calculer ΔS_{rot} ont surestimé cette valeur, ou s'il existe une corrélation entre les mouvements d'ions voisins, la solution de six puits accessibles équiprobables devient possible.

Cette étude nous montre qu'il serait maintenant souhaitable de reprendre les interprétations concernant le désordre dans les phases désordonnées; la possibilité de déterminer le nombre de puits par cristallographie, de RX ou de diffraction des neutrons, et les barrières de réorientation de part et d'autre de la transition, doit conduire à préciser d'une part les diverses contributions à l'entropie de transition, d'autre part à mieux connaître la dynamique d'ions ou molécules pour lesquels les barrières de potentiel sont de l'ordre de kT.

L'étude par R.M.N. large bande des protons des trois halogénures de 100 à 400 K a montré qu'aux basses températures, les groupes méthyles sont rigides. Lorsque la température s'élève, apparait un premier mouvement de réorientation rapide des groupes CH_3 autour de leur axe ternaire. Aux températures supérieures se manifeste un nouveau mouvement ; la comparaison des seconds moments calculé et expérimental prouve sans ambiguité qu'il s'agit de la réorientation quasi isotrope du cation.

Le paramétrage des courbes de variation de la largeur de la raie de résonance à l'aide de l'équation de BPP nous a permis de déterminer les énergies d'activation de chacun des mouvements pour les trois halogénures étudiés ; elles diminuent nettement du chlorure au bromure et à l'iodure.

Nos résultats ont été comparés à ceux publiés depuis le début de cette étude. On constate un désaccord très net entre nos mesures de R.M.N. large bande et celles de BLEARS, DANYLUK et BOCK qui ont étudié le bromure; toutefois nos résultats sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus par T_1 par les mêmes auteurs. En ce qui concerne l'iodure, notre connaissance des mouvements à partir des résultats large bande nous a permis d'interpréter les courbes de variation de $T_{1\rho}$ publiées par ROEDER et DOUGLASS sans interprétation. Enfin, A.A.V. GIBSON

nous a communiqué ses résultats concernant le chlorure avant leur publication, ils sont assez proches des nôtres encore que les barrières obtenues par T_1 et $T_{1\rho}$ diffèrent quelque peu de celles que nous avons déterminées.

Afin d'interpréter plus précisément ces barrières obtenues concernant la réorientation de l'ion, nous avons précisé le modèle du mouvement quasi isotrope utilisé pour interpréter le mouvement de tous les ions tétraédriques. Nous avons ainsi montré que dans les phases ordonnées, il s'agit nécessairement d'un mouvement de réorientation par rapport aux axes ternaires du tétraèdre auquel peut éventuellement se superposer un mouvement par rapport aux axes binaires. L'interprétation des temps de relaxation T_1 des sels d'ammonium reprise sur ces bases montre que de tels mouvements peuvent très bien rendre compte des courbes observées. Toutefois, dans ce cas se superposent aux mouvements déjà cités ceux traduisant le désordre croissant des tétraèdres à l'approche de la transition.

Les barrières de potentiel mises en jeu au cours du mouvement par rapport aux axes $\overline{A}_4$ du tétraèdre déterminées par R.M.N. ont été comparées à celles calculées à partir des fréquences de libration et à celles calculées à partir des paramètres des mailles en supposant un potentiel électrostatique. On observe dans tous les cas un accord assez satisfaisant. Nous avons, de même, montré que dans l'hypothèse où les potentiels sont uniquement électrostatiques la charge positive du cation $N(CH_3)_4^+$ est très largement distribuée au niveau des groupes méthyles.

L'ensemble du problème de la dynamique des ions tétraédriques dans un réseau cubique a donc été précisé ; l'étude du temps de relaxation $T_{1\rho}$ pourrait dans le cas des sels d'ammonium et de borohydrures, en particulier BH_4Li, confirmer notre interprétation concernant la superposition des mouvements. D'autre part, il semble que le calcul "a priori" des potentiels, en tenant compte à la fois des forces électrostatiques et de VAN DER WAALS, pourrait permettre de rendre compte de l'apparition du désordre.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude par R.M.N. large bande d'hydrates de structure clathrate a permis de mettre en évidence le mouvement des molécules de triméthylamine et de l'ion $N(CH_3)_4^+$ encagés. Malheureusement, les paramètres des raies de résonance correspondantes ne varient pas dans le domaine de température étudié ; nous n'avons donc pas pu calculer la barrière de potentiel empêchant les mouvements de réorientation quasi-isotrope de ces composés. Pour déterminer cette barrière, il sera nécessaire, soit d'explorer les domaines des températures inférieures à 100 K, soit d'étudier la variation des

temps de relaxation en fonction de la température ; il sera alors possible de comparer ces valeurs à celles qu'on peut calculer pour une molécule ou un ion dans une cage quasi sphérique.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons, par une étude R.M.N. à la fois à l'état solide et en solution, envisagé un développement de notre connaissance de la dynamique des protons des groupes des ammoniums quaternaires, et des propriétés physiques de ces composés en milieu aqueux. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux diméthoniums bications symétriques $(CH_3)_3 \overset{+}{N} - (CH_2)_n \overset{+}{N} (CH_3)_3$; ces composés possèdent une activité caractéristique sur le système nerveux et sont soit ganglioplégiques soit curarisants suivant le nombre de groupes méthylènes de la chaîne.

Nous avons montré qu'à l'état solide, le mouvement des protons des groupes CH_3 était semblable à celui des groupes CH_3 de $N(CH_3)_4^+$ étudiés dans la première partie de ce travail. L'étude haute résolution de ces composés en solution a montré que les groupes méthylènes en α et β de l'azote restent bloqués en conformation trans en solution pour tous les composés de la série. Au contraire, pour $n \geqslant 5$, les conformères trans et gauches sont équiprobables pour les chaînons centraux.

L'analyse des résultats acquis et leur confrontation avec ceux de la littérature nous a toutefois permis de conclure que lorsqu'ils agissent, ces composés sont dans un état conformationnel très proche de la chaîne totalement étendue.

Enfin, compte tenu que les groupes $\overset{+}{N} (CH_3)_3$ sont susceptibles de former des clathrates, et que les longueurs des chaînes alcanes sont assez faibles, nous avons rassemblé de nombreux arguments qui nous conduisent à l'hypothèse d'une organisation des molécules d'eau autour du bication. Nous proposons donc une extension du modèle de PAULING concernant les anesthésiques au cas des curares. Nous ne possédons pas de corrélation aussi stricte que celle proposée par cet auteur entre l'activité biologique et la stabilité thermique des clathrates correspondants; toutefois, nous avons mis en évidence une corrélation entre la distance entre azotes quaternaires d'une chaîne totalement étendue et le multiple du pas de l'eau supposée structurée sous forme de glace I. Bien que cette corrélation ne suffise pas à valider notre hypothèse, elle permet de présenter l'activité de ces composés sous un angle nouveau et partant d'envisager des expériences nouvelles.

En particulier, il semble intéressant de préciser par des mesures de temps de relaxation l'effet de structuration de ces ions sur les solutions aqueuses

et la comparaison avec les effets de la choline inactive devront être instructifs.

D'autre part, il serait souhaitable de se rapprocher du milieu réel d'action de ces composés, par exemple chercher quels sont leurs effets à une interface eau-membrane.

Enfin, puisque, en grande partie, le mécanisme de production de l'influx nerveux est lié à une variation des concentrations en ions K^+ et Na^+ entre lesmilieuxintra et intercellulaire, des mesures des coefficients de diffusion de ces ions en présence de méthonium dans des milieux suggérés précédemment présenteraient le plus grand intérêt.

BIBLIOGRAPHIE

Première partie

(1) R.G. WYCKOFF, Z. Crist. 27, 61, (1928)

(2) L. VEGARD et L. SOLESNES, Phil. Mag. 24, 985 (1927)

(3) G.L. BOTTGER et A.L. GEDDES, Spectrochim. Acta 21, 1701 (1965)

(4) M. STAMMLER, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2203 (1967)

(5) J.D. Mc CULLOUGH, Acta Cryst. 17, 1067 (1964)

(6) S.S. CHANG et E.F. WESTRUM, J. Chem. Phys. 36, 2420 (1962).

(7) L.V. COULTER, K.S. PITZER et W.M. LATIMER, J.A.C.S. 62, 2845 (1940).

(8) T. ITO, X-Ray"Studies on polymorphism", 187 Tokyo (1960)

(9) H.M. HANDLER et W.A. COONEY, Acta Cryst. 16, 1243 (1963)

(10) a - L. PAULING, Phys. Rev. 36, 430 (1930)
b - J. FRANKEL, Acta Phys. Chimica 2, 555 (1933)

(11) G.B. GUNTHRIE et J.P. Mc CULLOUGH, J. Phys. Chem. solids 18, 53 (1961).

(12) D.N. NEWNS et L.A.K. STAVELEY, Chem. Rev. 66, 267 (1966).

(13)"Selected values of thermodynamics properties N.B.S."

(14) H.A. LEVY et S.W. PETERSON, J.A.C.S., 75, 1536, (1953).

(15) L.D. CALVERT et E. WHALLEY, J. Chem. Phys. 53, 2151 (1970).

(16) V. HOVI, K. PAAVOLA et O. URVAS, Ann. Acad. Sci. Fennicae 219 A, 3, (1968).

(17) Valeurs extraites des fiches A.S.T.M.

(18) A.S. DWORKIN et M.A. BREDIG, J. Chem. and Eng. Data 15, 505 (1968).

(19) M.R.J. CLARK et H. LYNTON, Canadian J. Chem. 47, 2579 (1969).

(20) E.F. WESTRUM Jr et B.H. JUSTICE, J. Chem. Phys., 50, 5083 (1969).

(21) a) E.F. WESTRUM et J.P. Mc CULLOUGH,"Phys. and Chem. of organic sol. State Fox", Labes al Weissberger (1963).

b) J.G. ASTON,"Phys. and Chem. of organic sol. State Fox", Labes al Weissberger (1963).

(22) A.H. MONES et B. POST, J. Chem. Phys., 22, 755 (1952).

(23) L.M. AMZEL et L.N. BECKA, J. Phys. Chem. Solids 30, 521 (1969).

(24) R.G. WYCKOFF,"Crystal Structures".

(25) A.R. UBBELOHDE,"Melting and crystal structure", Oxford Univ. Press (1965).

(26) G. BURLEY, Acta Cryst. 23, 1, (1967).

(27) I. DARMON, Thèse Orsay (1969).

(28) J.J. RUSH, J. Chem. Phys., 46, 2285 (1967).

(29) E.A. STEJSKAL, D.E. WOESSNER, T.C. FARRAR et H.S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys., 31, 55, (1959).

(30) H. PALEWSKY, J. Chim. Phys., 63, 157 (1966).

(31) A.R. SHARP et M.M. PINTAR., J. Chem. Phys., 53, 2428 (1970)

(32) B. LASSIER et C. BROT, J. Chim. Phys. 65, 1723 (1968).

(33) R.S. SEYMOUR et A.W. PRYOR, Acta Cryst. B26, 1487 (1970).

(34) A. SEQUEIRA et W.C. HAMILTON, J. Chem. Phys., 47, 1818 (1968).

(35) H.S. GUTOWSKY, G.E. PAKE et R. BERSOHN, J. Chem. Phys., 22, 643 (1954).

(36) K.S. PITZER et W.D. GWINN, J. Chem. Phys., 10, 428 (1942).

(37) A.J. TENCH, J. Chem. Phys., 38, 593 (1963).

(38) C. BROT, Arch. Sc. Genève, Bull. Ampère p. 383 (1961).

(39) G.W. SMITH, J. Chem. Phys., 42, 4229 (1965).

(40) W.J. Mc LEAN et G.A. JEFFREY, J. Chem. Phys., 47, 414 (1967).

(41) D.R. LIDE et D.E. MANN, J. Chem. Phys., 28, 572 (1958).

(42) R.G. EADES, Thèse Université de St Andrews (1952).

(43) D.J. BLEARS, S.S. DANYLUK et E. BOCK, J. Phys. Chem., 72, 2269 (1968).

(44) J.G. POWLES et H.S. GUTOWSKY, J. Chem. Phys., 21, 1695 (1953).

(45) P.J. HAIGH, P.C. CANEPA, G.A. MATZKANIN et T.A. SCOTT, J. Chem. Phys., 48 4234, (1968).

(46) J.M. CHEZEAU, J. DUFOURCQ et J.H. STRANGE, Mol. Phys., 20, 305 (1971). G.W. SMITH, J. Chem. Phys., 54, 174 (1971).

(47) J. DUFOURCQ, B. LEMANCEAU, J. Chem. Phys., 67,9(1970).

(48) T. YUKITOSHI, H. SEGA, S. SKI et J. ITOH, J. Phys. Soc. Japan 12, 506 (1962).

(49) J. DUFOURCQ, Thèse IIIème cycle - Bordeaux (1968).

(50) L.V. DMITRIEVA et V.V. MOSCALEV, Soviet Phys. Sol. State 5, 1623 (1964).

(51) A. ABRAGAM "Les principes du magnétisme nucléaire" P.U.F. (1961).

(52) J.A. IBERS et D.P. STEVENSON, J. Chem. Phys., 28, 929 (1958).

(53) G.W. SMITH, J. Chem. Phys., 45, 3483 (1966).

(54) S.B.W. ROEDER et D.C. DOUGLASS, J. Chem. Phys., 52, 5525 (1970).

(55) J. TSAU et D.F.R. GILSON, Canadian J. Chem., 48, 717 (1970).

(56) P.T. FORD et R.E. RICHARDS, Disc. Faraday Soc. 230 (1955).

(57) T. TSANG, T.C. FARRAR et J.J. RUSH, J. Chem. Phys. 49, 4403 (1968).

(58) T. NAKAJIMA, C.R. Soc. Chim. Phys. "Changements de Phases" Soc.Chim.Phys.Paris [1952

(59) WOESSNER et SNOWDEN, J. Chem. Phys. 47, 378, (1967), J. Phys. Chem. 71, 952 (1967), J. Phys. Chem. 72, 1139, (1968).

(60) T. TSANG et T.C. FARRAR, J. Chem. Phys. 50, 3498 (1969).

(61) P. PYYKKO, Proc. of the XV coll. Ampère, Grenoble (1968).

(62) N.J. TRAPPENIERS et W. MANDEMA, Physica 32, 1170 (1966).

(63) J.G. POWLES et LUSZCZYNSKI, Physica 25, 455 (1959).

(64) T.M. CONNOR, Trans. Faraday Soc. 60, 1574 (1964).

(65) P. NISSILA et J. POYHONEN, Phys. Letters 33 A, 345, (1970).

(66) G. VENKATARAMAN, K.U. DENIZ, PK IYENGAR, A.P. ROY, P.R. VIJAYARAGHAVAN, J, Phys. Chem. Solids 27, 1103 (1966).

(67) D'après C.C. STEPHENSON cité par C.W. GARLAND et N.E. SHUMAKER, J. Phys. Chem. Solids 28, 799 (1967).

(68) C.W. GARLAND et N.E. SHUMAKER in "Molecular Dynamics and Structure of Solids" National Bureau of Standards, Publ. 301, (1969).

(69) P.S. LEUNG, T.I. TAYLOR, W.N. HAVENS jr, J. Chem. Phys. 48, 4912 (1968).

(70) J.R. DURIG, D.J. ANTION et C.B. PATE, J. Chem. Phys. 52, 5542 (1970).

(71) SATO, J. Phys. Soc. Japan 20, 275 (1965).

(72) C.W. GARLAND et VIENER, J. Chem. Phys. 53, 1609 (1970).
N.E. SHUMAKER et C.W. GARLAND, J. Chem. Phys. 53, 392 (1970).

(73) W.C. HAMILTON "Structure and Dynamics in Molecular Crystals" p. 193, NBS spécial publ. 301, (1969).

(74) M.F.C. LADD, Trans. Faraday Soc. 66, 1592 (1970).
Z. Physik Chem. 72, 91 (1970).

(75) R.H. BOYD, J. Chem. Phys. 51, 1470 (1969).

(76) V. HOVI, PAAVOLA, URVAS, Helv. Chem. Acta 41, 938 (1968).
V. HOVI et LAINIO, Ann. Acad. Sci. Fennicae, AVI 215, 2, (1966).

(77) S.C. ABRAHAMS et J. KALNAJS, J. Chem. Phys. 22, 434 (1954).

(78) J.W. WHITE, Ber. Bunssen Gess. Phys. Chem. 75, 379 (1971).

(79) L.W. SHROEDER et J.J. RUSH, J. Chem. Phys. 54, 1968 (1971).

(80) D.J. GENIN et D.E. O'REILLY, J. Chem. Phys. 50, 2842 (1969).

(81) E.R. ANDREW, Phys. Letters A 34, 30, (1971).

(82) J.A. IBERS et W.C. HAMILTON, "Hydrogen Bonding in solids," W.A. BENJAMIN Inc. (1968),

(83) L. NIEMELA et E. SOINI, Ann. Acad. Sci. Fennicae, AVI, 205, 2, (1966).

(84) C. BROT, Coll. d'Evian, à paraître J. de Physique 1971.

(85) L.E. DRAIN, Disc. Faraday Soc., 19, 200 (1955).

(86) K. SHIMOMURA, T. KODAMA et H. NEGITA, J. Phys. Soc. Japan, 27, 255 (1969).

(87) J.J. RUSH, A.J. MELVEGER et E.R. LIPPINCOTT, J. Chem. Phys., 51, 2947, (1969).

(88) J.R. DURIG, D.J. ANTION et F.J. BAGLIN, J. Chem. Phys., 49, 666 (1968).

Deuxième partie

(1) H.M. POWELL, J. Chem. Soc. (1948) p. 61, (1950) p. 298, (1956) p. 4855.

(2) G.A. JEFFREY et R.K. Mc MULLAN "The Clathrates Hydrates", Progress in Inorg. Chem., 8, 43 (1967).

(3) G.A. JEFFREY, Accounts of Chem. Res. 2, 344, (1969).

(4) R.K. Mc MULLAN, M. BONAMICO et G.A. JEFFREY, J. Chem. Phys., 39, 3259 (1963).

(5) H. BODE et G. TEUFER, Acta Cryst., 8, 611 (1955).

(6) R.K. Mc MULLAN, T.C.W. MAK et G.A. JEFFREY, J. Chem. Phys., 44, 2338 (1966).

(7) R.K. Mc MULLAN, T.H. JORDAN et G.A. JEFFREY, J. Chem. Phys., 47, 1218 (1967).

(8) D. SCHWARZENBACH, J. Chem. Phys., 48, 4134 (1968).

(9) T.C.W. MAK, J. Chem. Phys., 43, 2799 (1965).

(10) N.G. PARSONAGE et L.A.K. STAVELEY, Mol. Phys., 3, 59 (1960).

(11) J.H. VAN DER WAALS et J.C. PLATEEUW, Adv. in Chem. Phys., vol. II, 1 (1959).

(12) DRYDEN et MEAKINS, Nature, 169, 324 (1952).

(13) D.W. DAVIDSON, J. Chem. Phys., 40, 3449 (1964).

(14) D.F.R. GILSON et C.A. Mc DOWELL, Mol. Phys., 4, 125 (1961).

(15) E. HUNT et H. MEYER, J. Chem. Phys., 41, 353 (1964) et
A.B. HARRIS, E. HUNT et H. MEYER, J. Chem. Phys., 42, 2851 (1965).

(16) J.P. Mc TAGUE, J. Chem. Phys., 50, 47 (1969).

(17) S. BROWNSTEIN, D.W. DAVIDSON et D. FIAT, J. Chem. Phys., 46, 1454 (1967).

(18) C.A. Mc DOWELL et P. RAGHUNATHAN, Mol. Phys., 15, 259 (1968).

(19) D. PANKE, J. Chem. Phys., 48, 2990 (1968).

(20) K. KUME, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1493 (1960).

(21) Y.A. MAJID, S.K. GARG et D.W. DAVIDSON, Can. J. Chem., 46, 1683 (1968).

(22) M.A. CHASSONNEAU, Thèse de 3ème cycle, Bordeaux 1971.

Troisième partie

(1) E. de ROBERTIS, "Histophysiologie des synapses et neurosécrétions", Gauthier Villard (1964).
B. KATZ, "Nerve, Muscle and Synapses", Mc Graw Hill (1966).

(2) M. SUNDARALINGAM, Nature, 217, 35 (1968).

(3) R.W. BACKER, C.H. COTHIA, P. PAULING et T.J. PETCHER, Nature, 230, 439 (1971).

(4) J.C. MEUNIER, M. HUCHET, P. BOQUET et J.P. CHANGEUX, C.R. Acad. Sci. D 272, 117 (1971).

(5) K. MARTIN, Brit. J. Pharmacol. 36, 458 (1969).
G.L. GEBBER et R.L. VOLLE, J. Pharmacol. and Exp. Therapeutics 152, 18 (1966).

(6) B. HILLE, J. of General Physiology, 50, 1287 (1967).

(7) B. BELLEAU, "Adv. in Drug Research", N.J. HARPER and A.B. SIMMONDS, Acad. Press (1965).

(8) D.B. TAYLOR, W.J. DIWON, R. CREESE and R. CASE, Nature, 215, 989 (1967).

(9) R.B. BARLOW et H.R. ING, Nature 161, 718 (1948).

(10) W.D.M. PATON et E.J. ZAIMIS, Nature 161, 718 (1948).
E.J. ZAIMIS et W.D.M. PATON, Pharmacol. Rev. 4, 219 (1952).

(11) R.B. BARLOW et A. ZOLLER, Brit. J. Pharmacol. 23, 131 (1964).

(12a) WASER, "Curare and Curare like agents" Elvesier pbl. London (1959).
J. CHEYMOL, Prod. et Prob. Pharm., 24, 6 (1969).
E. de ROBERTIS, Science, 171, 963 (1971).

(12b) P. BOTHOREL et C. LUSSAN, C.R. Acad. Sci. D 271, 680 (1970).

(13) J.B. STENLAKE, Prog. in Med. Chem., 3, 1, (1960).

(14) E.W. GILL, Proc. Roy. Soc. 150 B, 381 (1959).

(15) F.G. CANEPA, Acta Cryst. 16, 145 (1963).

(16) K. LONSDALE, H.L. MILLEDJE et L.M. PANT, Acta Cryst., 19, 827 (1965).

(17) K. LONSDALE et H.J. MILLEDJE, Nature 206, 407 (1965).

(18) J. DANGOUMEAU, Y. BARRANS et R. GAY, Thérapie 24, 479 (1969).

(19) Y. BARRANS, Thèse d'Etat n° 321 Bordeaux 1971.

(20) J. DUFOURCQ et B. LEMANCEAU, J. Chim. Phys., 67, 9 (1970).

(21) E.R. ANDREW, J. Chem. Phys., 18, 607 (1950).

(22) F.A. RUSHWORTH, Proc. Roy. Soc. A 222, 526 (1954).

(23) H.G. OLF et A. PETERLIN, J. Polymer Sci. A2, 8, 753 (1970).

(24) I. DARMON, Thèse Orsay 1968.

(25) L.W. REEVES, "Water in hydrate crystals by NMR" in progress in NMR, vol. 4, EMSLEY, FEENEY and SUTCLIFFE, Perg. Press (1969).

(26) B. PEDERSEN, J. Chem. Phys., 39, 720 (1963).

(27) R.F. GRANT et B.A. DUNELL, Canadian J. Chem., 38, 359 (1960).

(28) J.S. WAUGH et E.I. FEDIN, Soviet Phys. Solid State 4, 1633 (1963).

(29) M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).

(30) N. SHEPPARD et J.J. TURNER, Proc. Roy. Soc. A 252, 506 (1959).

(31) R.J. ABRAHAM et K.G.R. PACHLER, Mol. Phys., 7, 165 (1963).

(32) M. FRANCK-NEUMANN et J.M. LEHN, Mol. Phys., 7, 198 (1963).

(33) J.M. ANDERSON, J.D. BALDESCHWIELLER, D.C. DITTMER et W.D. PHILLIPS, J. Chem. Phys., 38, 1260 (1963).

(34) K. TORI, T. IWATA, K. AONO, M. OHTSURU et T. NAKAGAWA, Chem. Pharm. Bull. 15 329 (1967).

(35) R.O. LINDBLOM, R.M. LEMMON et M. CALVIN, J.A.C.S. 83, 2484 (1961).

(36) C.C.J. CULVENOR et N.S. HAM, Chem. Communication 15, 537 (1966).

(37) C.C.J. CULVENOR et N.S. HAM, Chem. Communication 19, 1242 (1970).

(38) M.L. HUGGINS, J.A.C.S. 75, 4123 (1953).

(39) CASTELLANO et A.A. BOTTNER-BY, J. Chem. Phys., 41, 3863 (1964).

(40) D. KUPFER et G. TSOUCARIS, Thérapie 19, 653 (1964).

(41) Y. DELUGEARD, Thèse de 3ème cycle, Rennes (1969).

(42) P.H. ELWORTHY, J. Chem. Soc. 388 (1963).

(43) A.K. MULLAN, M. BONAMICO et G.A. JEFFREY, J. Chem. Phys., 39, 3295 (1963).

(44) A.H. NARTEN et S. LINDENBAUM, J. Chem. Phys., 51, 1108 (1969).

(45) I.M. KLOTZ, "Water" in "Horizons in Biochemistry", Kasha et Pullman, Acad. Press (1962).

(46) J.L. KAVANAU, "Structure and Function of Biological Membranes", vol. I, Holden-Day, 1965.

(47) J. YON, "Structure et Dynamique conformationnelle des Protéines", Hermann, Paris, (1969).

(48) L. PAULING, Science, 134, 15 (1961).

(49) S.L. MILLER, Proc. U.S. Nat. Acad. Sci., 47, 1515 (1961).

(50) K.W. MILLER, W.D.M. PATON et E.B. SMITH, Nature 208, 574,(1965).

(51) S.L. MILLER, E.I. EGER et C. LUNDGREN, Nature 221, 469,(1969).

(52) E.Y. BERGER, F.R. PECIKYAN et G. KANZAKI, Amer. J. Physiol. 217, 414 (1969).

(53) H.J.C. BERENDSEN, Feder. Proceedings, 25, 971 (1966).
H.J.C. BERENDSEN, Biology of the Mouth, 145 (1968).

(54) D.T. WARNER, Ann. N.Y. Acad. Sci., 125, 605 (1965).

(55) S.S. DANYLUK et E.S. GORE, Nature 203, 748 (1964).

(56) H.G. HERTZ et M.D. ZEIDLER, Ber. der Bunsenges, 68, 821 (1964).
G. ENGEL et H.G. HERTZ, Ber. der Bussengess. für Phys. Chem., 72, 808 (1968).

(57) D.D. ELEY et M.H. HEY, Trans. Faraday Soc. 64, 1990 (1968).

(58) F.F.L. HO et G.A. WARD, J. Chem. Soc. Chem. Communication p. 278 (1971).

(59) R.K.Mc MULLAN,T.C.MAK et G.A. JEFFREY, J. Chem. Phys., 44, 2338 (1966).

Vu et approuvé
Bordeaux, le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I

Imprimerie du C.R.P.P.
33 - TALENCE
1971